

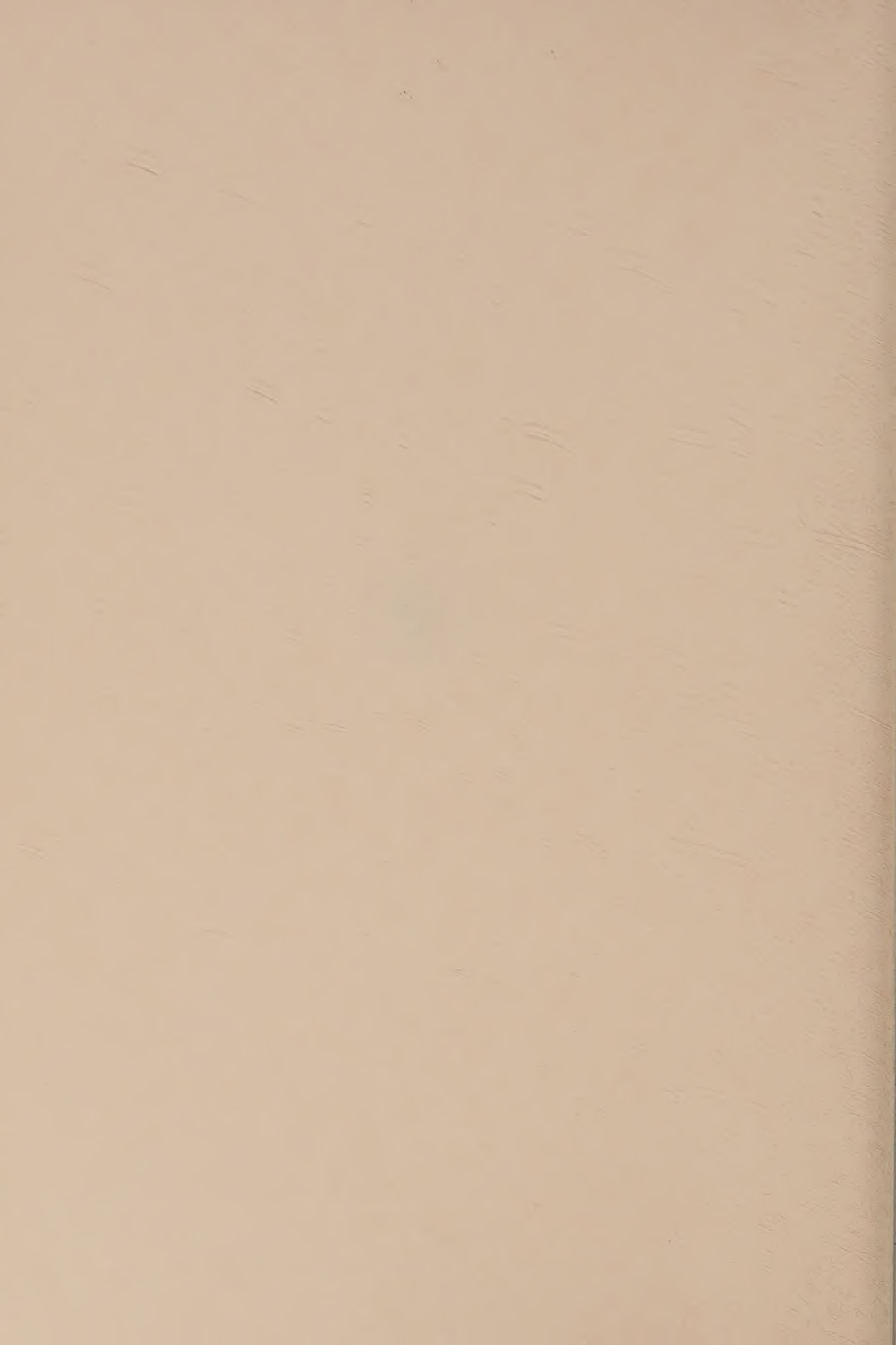
**Zum Verständnis
metastabiler Phasengemische
im System ZrO_2 - CaO**

Jörg Schmid

Disbui. München

1988





Zum Verständnis
metastabiler Phasengemische
im System ZrO_2 - CaO

Dissertation
der
Fakultät Chemie und Pharmazie
der
Ludwig - Maximilians - Universität
München

vorgelegt
von
Jörg Schmid
aus
Fürstenfeldbruck

München 1988

1. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Weiß

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H.-P. Boehm

Tag der mündlichen Prüfung: 1. 8. 1988

DISSERTATIONS- UND FOTODRUCK FRANK GmbH
8000 München 2, Gabelsbergerstr. 15, Tel. 288663

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit zwischen April 1984 und Mai 1988 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München angefertigt.

Sie entstand auf Vorschlag und unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. A. Weiß. Meinem verehrten Lehrer möchte ich für die interessante Themenstellung, das Arrangement der Messungen an den Forschungsreaktoren und vor allem für seine wohlwollende Unterstützung sehr herzlich danken.

Danken möchte ich auch Herrn Dr. Ch. Robl für die angenehme Atmosphäre, in der diese Arbeit stattfinden konnte, sowie für seine stete Bereitschaft zur wissenschaftlichen Diskussion. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. H.O. Becker für seine freundliche Hilfe und Unterstützung in dem steten Kampf mit den Rechenanlagen und für die anregenden Diskussionen, die oft weit über die Erörterung vordergründiger Fachfragen hinausgingen. Bedanken möchte ich mich auch bei allen anderen Arbeitskreismitgliedern für die kollegiale Atmosphäre und Hilfsbereitschaft.

Zu großem Dank verpflichtet bin ich Herrn Dipl.-Chem H. Matuszczyk für die Überlassung der Verfeinerungsroutine 'Spiral', die eine wertvolle Hilfe bei der Lösung der Verfeinerungsprobleme darstellte. Weiterhin danke ich Herrn Dr. habil. J. Evers für die Überlassung seiner Quelle des 'Young'-Programmes, sowie nochmals Herrn Dr. H.O. Becker, der die wesentliche Arbeit bei der Implementierung des Programmes übernahm.

Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei meinen Fortgeschrittenen-Praktikanten H.J. Baur, E. Salzbrenner, K. Vermeszy und B. Virnekäs für ihre tatkräftige Hilfe.

Weiterhin gilt mein Dank dem 'local-contact' am Forschungsreaktor des ILL, J. Pannetier, für seine Hilfe bei der Anfertigung der Messungen. Besonders bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Dr. H.A. Graf am Hahn-Meitner-Institut für sein persönliches Engagement und seine große Hilfsbereitschaft während der Messungen in Berlin.

Zu guter Letzt möchte ich mich noch ganz besonders bei meiner Frau bedanken, die mir während dieser Zeit mit großer Ausdauer zur Seite stand.

Meinen Eltern



'Though this be madness, yet there is method in it'

(Shakespeare)

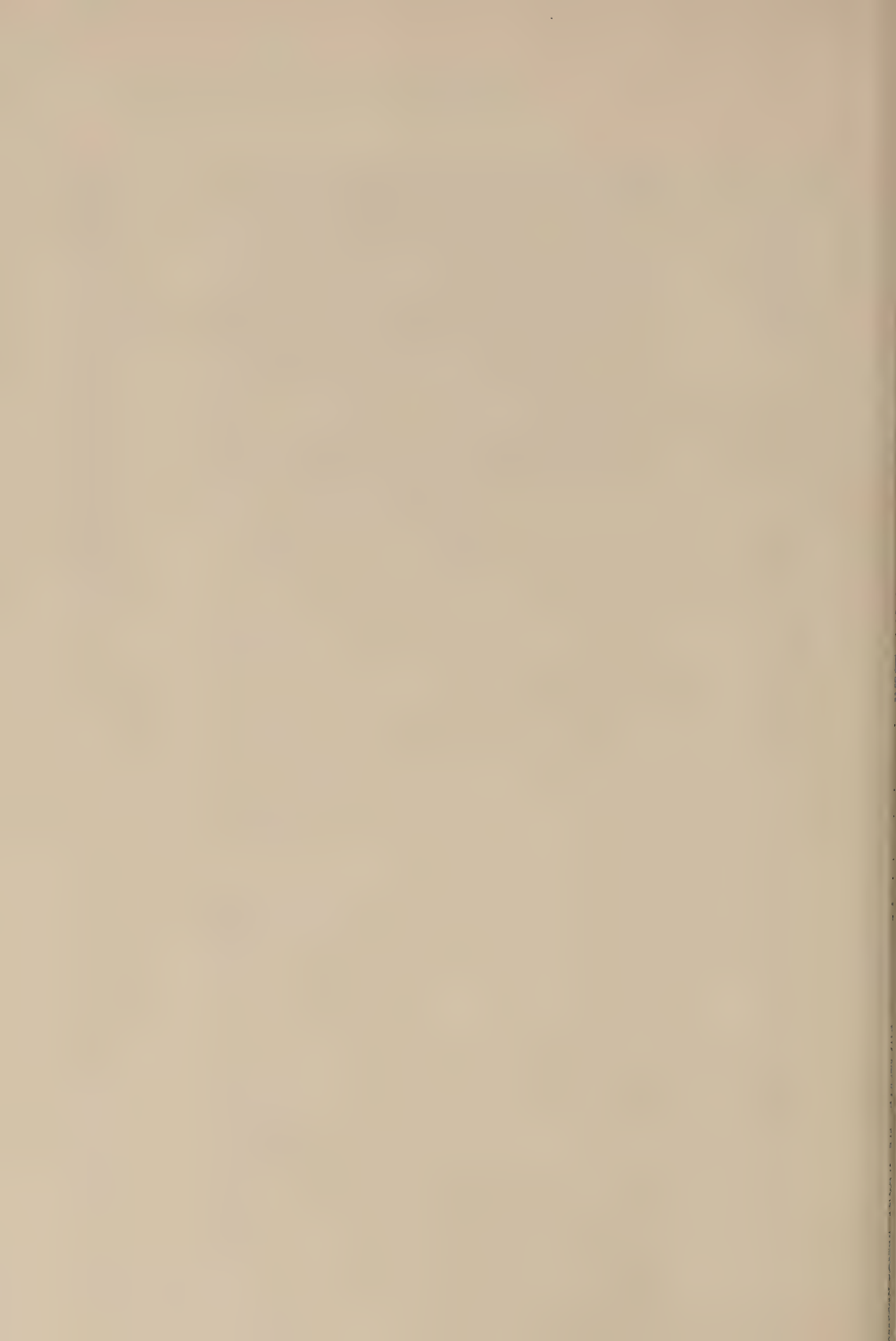


INHALTSVERZEICHNIS

1	Inhaltsübersicht	1
2	Einleitung und Problemstellung	12
3	Zirkondioxid und das System $\text{ZrO}_2 - \text{CaO}$	22
4	Experimenteller Teil	30
4.1	Zur Darstellung	30
4.1.1	Allgemeine Versuchsvorschrift	30
4.1.2	Wasserverlust und theoretische Ausbeute	32
4.2	Verwendete Geräte und Methoden	34
4.2.1	Öfen	34
4.2.2	Röntgenografische Untersuchungen	35
4.2.3	Neutronenbeugungsuntersuchungen	36
4.3	Analysen	38
5	Kristallisation und Umwandlung der metastabilen Phasengemische	45
5.1	Untersuchungen an undotiertem Zirkondioxid	45
5.1.1	Einfluß der Lauge auf die Kristallisation	46
5.1.1.1	Röntgenografische Untersuchungen	50
5.1.1.2	Neutronenbeugungsuntersuchungen - Profilanalyse	55
5.1.1.3	Teilchengrößen- und Spannungseffekte	74
5.1.1.4	DTA - Untersuchungen	75
5.1.2	Umwandlung der undotierten Proben	78
5.1.2.1	Untersuchung der Phasenzusammensetzung	78
5.1.2.2	Untersuchung der Teilchengrößen	81
5.1.3	Diskussion	86
5.2	Untersuchung an calciumdotierten Proben	87
5.2.1	Einfluß der Dotierung auf die Kristallisation	87
5.2.1.1	Röntgenografische Untersuchungen	88
5.2.1.2	Neutronenbeugungsaufnahmen - Profilanalyse	91
5.2.2	Umwandlung der calciumdotierten Proben	99
5.2.3	Diskussion	101

6	Kinetische Untersuchungen im System ZrO_2 - CaO	103
6.1	Zur Theorie der Auswertung	103
6.1.1	Allgemeine Betrachtungen	103
6.1.2	Zur Definition des Reaktionsgrades	105
6.1.2.1	Allgemeine Überlegungen	105
6.1.2.2	Berechnung des Reaktionsgrades aus Reflexintensitäten	109
6.1.2.3	Überprüfung der Anwesenheit von amorpher Phase	117
6.1.3	Neutronenbeugung - Röntgenbeugung im Vergleich	122
6.2	Ergebnisse der Neutronenbeugungsuntersuchungen	123
6.2.1	Qualitative Auswertung der Aufnahmen	123
6.2.2	Abschätzung des Anteils an tetragonaler Phase	129
6.2.3	Betrachtung der Gitterkonstanten	132
6.2.3.1	Anwendung der Vegard'schen Regel	132
6.2.3.2	Überprüfung des gefundenen Zusammenhangs	135
6.2.4	Analyse der Reflexform	138
6.2.4.1	Zur Theorie der Reflexformanalyse	140
6.2.4.1.1	In der Literatur beschriebene Lösungsansätze	140
6.2.4.1.2	Ableitung des eigenen Lösungsansatzes	144
6.2.4.2	Ergebnisse der Reflexformanalyse	149
6.2.4.2.1	Teilchengrößen	151
6.2.4.2.2	Verspannungen	155
6.2.5	Diskussion	159
6.3	Ergebnisse der röntgenografischen Untersuchungen	169
6.3.1	Allgemeine Betrachtungen	169
6.3.2	Qualitative Untersuchungen der kinetischen Reihen	170
6.3.2.1	NaOH-gefällte Proben	170
6.3.2.2	KOH -gefällte Proben	184
6.3.3	Quantitative Untersuchungen	187
6.3.3.1	Allgemeine Betrachtungen - isokinetischer Bereich	187
6.3.3.2	Quantitative Beschreibung mittels Zeitgesetzen	193
6.3.4	Diskussion	206
6.4	Ergänzende Experimente	212
6.4.1	Korrelation der Gewichtsverluste	212
6.4.2	Verunreinigung mit Lauge und Reproduzierbarkeit	215

7	Untersuchung der Industrieproben	217
7.1	Charakterisierung der Proben	217
7.2	Röntgenografische Untersuchungen	219
7.2.1	Zur Problematik der Verwendung von Röntgenstrahlung	219
7.2.2	Ergebnisse der röntgenografischen Untersuchungen	221
7.3	Untersuchung mittels Neutronenbeugung	225
7.3.1	Pulverprofilanalysen	225
7.3.1.1	Festlegung der Besetzungszahlen	227
7.3.1.2	Phasenzusammensetzung und Gitterkonstanten	237
7.3.1.3	Diskussion der Temperaturfaktoren	241
7.3.2	Analyse der Reflexform	247
7.3.2.1	Verspannungseffekte	248
7.3.2.2	Teilchengrößeneffekte	249
8	Anhang	251
9	Literaturverzeichnis	270



1 Inhaltsübersicht

Zirkondioxid hat in den letzten Jahren als keramischer Werkstoff zunehmend an Bedeutung gewonnen. Kennzeichnend für reines als auch dotiertes Zirkondioxid und auch technisch von Interesse ist das Auftreten von metastabilen Phasen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten Untersuchungen am System ZrO_2 - CaO im Temperaturbereich bis 1000°C durchgeführt werden. Als Ausgangssubstanzen dienten aus Alkalilauge gefällte Kopräzipitate von Zirkonoxidhydrat und Calciumhydroxid. Diese Ausgangsgemenge sind röntgenamorph und gehen beim Tempern je nach Temperatur und Dotierungsgrad in kubisches, tetragonales oder monoklines Zirkondioxid, bzw. Gemische aus diesen Phasen über. Neben einer Abgrenzung der Stabilitätsbereiche sollte die Kinetik der Phasenumwandlung dieser metastabilen Gemische verfolgt werden. Um einen besseren Überblick zu erhalten, wurden zum Vergleich auch analoge Versuche mit undotiertem Zirkondioxid ausgeführt. Hier stellt in dem untersuchten Temperaturbereich die monokline Phase die thermodynamisch stabile dar.

Ein wesentlicher Schwerpunkt dieser Arbeit bestand in der Anwendung von Neutronenbeugung zur Charakterisierung von Pulverproben und von industriell gefertigten Formkörpern. Dabei wurden Profilanalysen zur Bestimmung der kristallografischen Parameter und Analysen der Reflexform im Bezug auf Teilchengrößen- und Verspannungseffekte durchgeführt. Aufgrund der besonderen Umstände, vor allem der ausgeprägten Reflexüberlappungen, mußte hierfür ein neues Verfahren entwickelt und programmiert werden. Dies erlaubt die Reflexformanalyse auch bei einer Überlagerung der Reflexfüße und erfordert keine Anwesenheit höherer Ordnungen.

Im einzelnen wurden die folgenden Ergebnisse erzielt:

I Untersuchungen an undotierten Proben

- 1) Reines Zirkondioxid wurde durch Fällung aus einer Lösung von $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ mit verschiedenen Alkalilaugen (MOH) sowie einer wäßrigen Lösung von $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ dargestellt. Die Stärke der Wechselwirkung zwischen Lauge und Niederschlag wurde über den Alkalihydroxidgehalt der abfiltrierten, überstehenden Lösung abgeschätzt. Dabei ergab sich für den M^+ -Gehalt des Niederschlags der höchste Wert für die Fällung mit LiOH, der niedrigste für $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$.
- 2) Diese im Niederschlag enthaltenen M^+ -Ionen können durch Waschen mit dest. Wasser weitgehend wieder entfernt werden. In den gewaschenen und geglühten Proben war der Alkaligehalt nicht mehr bei den LiOH-gefällten Proben, sondern bei den NaOH-gefällten Substanzen am höchsten. Die Analyse ergab für Na^+ einen Wert von 0.18 Gew.-%, entsprechend einem Gehalt von 0.5 Mol-% Na_2O .
- 3) Die geringen Mengen an Alkaliionen beeinflussen sowohl die Kristallisation der metastabilen Phasen aus dem amorphen Niederschlag als auch die bei höheren Temperaturen einsetzende Umwandlung in die monokline Phase. Li^+ und $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -haltige Proben zeigen in beiden Fällen die höchsten Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Anwesenheit von Rb^+ hat besonders lange Umwandlungszeiten zur Folge.
- 4) Die Temperaturen für das Einsetzen der Kristallisation wurden aus der Lage der exothermen Peaks aus DTA-Messungen ermittelt und stehen in sinnvollem Zusammenhang mit den Ergebnissen aus den Temperversuchen. $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Ionen ergaben bei zwei verschiedenen Fällungsbedingungen mit 397°C und 414°C jeweils die niedrigsten, Rb^+ -Ionen mit 443°C und 458°C die höchsten Werte.

- 5) Die Teilchengrößen der kristallinen Phasen wurden über die Halbwertsbreiten von Röntgen-Pulverdiffraktogrammen abgeschätzt. Für die monokline Phase ergibt sich im Fall der konzentrierten Lauge eine deutliche Variation innerhalb der Gruppe. Ein Zusammenhang zwischen Teilchengröße und Phasenumwandlung tetragonal $\rightarrow$ monoklin im Sinn der in der Literatur beschriebenen kritischen Teilchenradien konnte nicht bestätigt werden. Im Gegenteil zeigten die entstandenen monoklinen Phasen oft geringere Teilchengrößen als die im Gemisch vorliegenden Kristalle der tetragonalen Phase.

II Untersuchungen an Calcium-dotierten Proben

- 1) Es wurden zwei Fällungsreihen mit steigendem Calciumgehalt hergestellt. Die Fällung erfolgte zum einen mit im Überschuß eingesetzter NaOH, zum anderen in ohne Überschuß eingesetzter KOH. Im Fall der NaOH wurde eine deutliche Verunreinigung der geglühten Proben mit Na^+ festgestellt; der höchste Wert ergab sich bei einer Probe mit 3.8 Mol-% CaO zu 1.48 Gew.-% Na^+ , entsprechend 3.5 Mol-% Na_2O . Die Verunreinigungen mit K^+ lagen mit einem Maximum von 0.04 Gew.-% um Größenordnungen darunter und sind praktisch zu vernachlässigen.
- 2) Berücksichtigt man die Anwesenheit der Na^+ -Ionen im calciumdotierten Zirkondioxid als Na_2O entsprechend der Formel $\text{Na}_v\text{Ca}_w\text{Zr}_{1-w}\text{O}_{2-w+v/2}$, so ergibt sich bis zum Durchlaufen des Maximums bei 3.8 Mol-% CaO ein nahezu konstanter Sauerstoffgehalt von 2.0. Dies könnte damit erklärt werden, daß bis zu dieser Calciumkonzentration die geringere Wertigkeit des Ca^{2+} durch den Einbau von Na^+ auf Zwischengitterplätzen ausgeglichen wird und damit keine Anionenleerstellen entstehen.

- 3) Mit steigendem Calciumgehalt setzt die Kristallisation der metastabilen Phasen aus dem amorphen Niederschlag erst bei höheren Temperaturen ein. Die Fällung aus NaOH im Überschuß verstärkt diesen Effekt. Die KOH-gefällten Proben reagieren deutlich schneller.
- 4) Die Abschätzung der Teilchengrößen über die Halbwertsbreiten von Röntgen-Pulverdiffraktogrammen ergibt für die KOH-gefällten Proben etwas größere Werte. Es ist aber nicht auszuschließen, daß die formal geringere Teilchengröße der NaOH-gefällten Proben auf einen in diesem einfachen Ansatz nicht berücksichtigten Spannungsanteil zurückzuführen ist.
- 5) Erreicht die zum Glühen gewählte Temperatur den Stabilitätsbereich der tetragonalen Phase - ca. 1100°C - so nimmt der Anteil der aus den metastabilen Gemischen gebildeten monoklinen Phase im Fall der KOH-gefällten Proben wieder ab. Nach Glühen bei 1200°C erfolgt die Bildung der monoklinen Phase nur noch bei den gering mit CaO dotierten, NaOH-gefällten Proben. Dies könnte mit einer erschwerten Keimbildung mit steigender Calciumdotierung sowie bei Verwendung von KOH gedeutet werden.

III Kinetische Untersuchungen zur Entstehung der monoklinen Phase aus den metastabilen Phasengemischen

- 1) Im Temperaturbereich von 680°C bis 980°C reagierte bei den KOH-gefällten Proben nur die Probe mit der niedrigsten Dotierung von 1.8 Mol-% CaO bei allen Temperaturen. Die Mehrzahl der Proben zeigte überhaupt keine Entmischungstendenzen. Die mit NaOH gefällten Proben reagierten bis zu einem Calciumgehalt von 10 Mol-% bei allen Temperaturen. Unterhalb 700°C geht der Umwandlung eine deutliche Induktionszeit voraus, die mit steigender Calciumkonzentration zunimmt. Mit steigender Calciumdotierung sinkt allgemein die Umwandlungsgeschwindigkeit sowie der erreichte Gesamtumsatz.

- 2) Auch bei Berücksichtigung einer mit entstehenden, kubischen Produktphase werden die daraus berechneten maximalen Umsatzgrade nur von den gering dotierten Proben bei höheren Temperaturen erreicht. Dies deutet auf eine kinetische Hemmung und könnte durch eine mit steigendem Calciumgehalt abnehmende Diffusionsgeschwindigkeit der Ca^{2+} -Ionen hervorgerufen werden.
- 3) Die Reaktionsgeschwindigkeit reagiert empfindlich auf den Grad des Auswaschens von NaOH aus dem Niederschlag. Dies beruht offensichtlich auf einer Veränderung der Konzentration von Na^+ im Ausgangsmaterial. Die Anwesenheit von Na^+ begünstigt die Bildung der monoklinen Phase. Dies könnte durch eine Erleichterung der heterogenen Keimbildung gedeutet werden.
- 4) Die Proben verlieren in dem untersuchten Temperaturbereich während der Phasenumwandlung noch Wasser. Dieser Wasserverlust zeigte keine eindeutige Korrelation mit dem Umwandlungsgrad und scheint kaum Einfluß auf die Reaktion auszuüben. Die Mehrzahl der KOH-gefällten Proben zeigten im zeitlichen Verlauf und Umfang ähnliche Gewichtsverluste wie die NaOH-gefällten Substanzen, waren aber im Gegensatz zu letzteren zum Großteil stabil gegen die Umwandlung.
- 5) Aus den Neutronenbeugungsuntersuchungen ergibt sich für die kinetischen Reihen bei 720°C und 780°C (3.8 Mol-% CaO), daß sich zu Beginn der Reaktion bevorzugt gering dotierte, tetragonale Bereiche in die monokline Phase umwandeln. Ab einem Umsatz von ca. 50% reagieren auch höher dotierte Bereiche. Das in der monoklinen Phase unlösliche Ca^{2+} reichert sich in den kubischen Bereichen an und führt dort zu einer Zunahme der Gitterkonstanten.

- 6) Wendet man die Überlegungen von Avrami auf die beobachteten Umsatzkurven der kinetischen Reihen mit 3.8 Mol-% CaO und NaOH als Lauge an, so läßt sich zeigen, daß diese im Temperaturbereich von 700°C bis 980°C bis zu einem Umsatz von über 70% des maximal möglichen dem Konzept des isokinetischen Bereiches genügen. Entsprechend dessen Definition gehen die Umsatzkurven in eine Schar paralleler Kurven über, wenn man anstelle der Reaktionszeit t $\log(t)$ als Variable verwendet. Dies deutet daraufhin, daß sich bei der vorliegenden Dotierung der Reaktionsmechanismus über den gesamten Temperaturbereich kaum ändert.
- 7) Für eine quantitative Beschreibung der kinetischen Reihen wurde ein Zeitgesetz abgeleitet. Anpassungen des bei undotiertem Zirkondioxid gültigen Zusammenhangs

$$\alpha = 1.0 - \exp(-k \cdot t^n)$$

ergeben selbst bei Freigabe des Exponenten 'n' keine befriedigende Übereinstimmung. Da nach den Neutronenbeugungsuntersuchungen die Ausgangssubstanzen aus einem Zweiphasengemisch bestehen, wurde das folgende, zusammengesetzte Zeitgesetz verwendet

$$\alpha = v_{1.0} \cdot (1 - \exp(-k_{1.0} \cdot t)) + (1 - v_{1.0}) \cdot (1 - (1 - k_{\text{diff}} \cdot \sqrt{t})^3)$$

Die Umwandlung der gering dotierten Bereiche wird im Sinn einer Reaktion 1. Ordnung - Keimbildung - beschrieben, die der höher dotierten Bereiche als dreidimensionale Diffusion. Mit steigendem Calciumgehalt nimmt der Volumenanteil, der nach 1. Ordnung reagiert, ab, ebenso die Geschwindigkeitskonstante der dreidimensionalen Diffusion. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion 1. Ordnung zeigt in Übereinstimmung mit der Annahme, daß damit nur gering dotierte Bereiche beschrieben werden, keinen regelmäßigen Zusammenhang mit der Gesamtdotierung.

Aus den Geschwindigkeitskonstanten lassen sich über die Arrheniusgleichung die Aktivierungsenergien abschätzen:

$$\bar{E}_{1.0} = 299 \quad (29) \quad \text{kJ/Mol}$$

$$\bar{E}_{3dD} = 208 \quad (31) \quad \text{kJ/Mol}$$

Der Wert für die dreidimensionale Diffusion ist deutlich kleiner als die Literaturwerte für die Aktivierungsenergie der Diffusion von Ca^{2+} in calciumdotiertem Zirkondioxid, die in der Größenordnung von 380-420 kJ/Mol liegen.

IV Neutronenbeugungsuntersuchungen

- 1) Aus der Änderung der Gitterkonstanten der kubischen Phase mit zunehmender Entmischung konnte entsprechend der Regel nach Vegard ein linearer Zusammenhang zwischen Calciumgehalt und kubischer Achse hergestellt werden:

$$a_{\text{kub}} = 13.79 \cdot x_{\text{Ca}} + 511.35 \quad (\text{pm})$$

- 2) Über die Korrelation der Peakflächen des $11\bar{1}$ - Reflexes der monoklinen Phase mit dem überlagerten $111k/101t$ - Reflex der kubischen und tetragonalen Bereiche konnte gezeigt werden, daß während der Phasenumwandlung keine nennenswerten Mengen an amorpher Phase auftreten.

V Pulverprofilanalysen - Neutronenbeugung

- 1) Die Untersuchung einer undotierten, aus KOH gefällten und bei 400°C getemperten Probe ergab, daß neben Spuren von kubischer Phase nahezu die gesamte Probe als tetragonales Zirkondioxid vorliegt. Die Verfeinerung mit der Young-Version des Rietveld-Programmes führte zu den folgenden Parameterwerten:

$$a_{\text{tetra}} = 360.4 \quad (2) \quad \text{pm} \quad c_{\text{tetra}} = 517.7 \quad (4) \quad \text{pm}$$

$$c/a' = 1.016 \quad z(\text{O}) = 0.449 \quad (1)$$

$$R_{\text{qw-Profil}} = 3.7 \%$$

- 2) Die Untersuchung einer undotierten, aus NaOH gefällten und bei 400°C getemperten Probe ergab eindeutig das Vorliegen eines Zweiphasengemisches aus kubischer und tetragonaler Phase. Die Verfeinerung führte zu den folgenden Parametern:

$$\begin{aligned} a_{\text{kub}} &= 511.4 \quad (1) \text{ pm} \\ a_{\text{tetra}} &= 360.6 \quad (2) \text{ pm} & c_{\text{tetra}} &= 521.2 \quad (4) \text{ pm} \\ c/a' &= 1.022 & z(\text{O}) &= 0.430 \quad (3) \\ R_{\text{qw}}\text{-Profil} &= 3.4 \% \end{aligned}$$

Aufgrund von Korrelationen kann das Phasenverhältnis nicht exakt angegeben werden. Der Anteil an kubischer Phase liegt in der Größenordnung von 30-45 Mol-%.

- 3) Die Profilanalyse der beiden Ausgangssubstanzen der bei 720°C und 780°C durchgeführten kinetischen Reihen zeigte ebenfalls die Anwesenheit von Zweiphasengemischen. Für die kubischen und tetragonalen Phasen wurden die folgenden Parameter verfeinert:

720°C		780°C	
$a_{\text{kub}} = 511.8 \quad (1) \text{ pm}$		$a_{\text{kub}} = 511.9 \quad (1) \text{ pm}$	
$a_{\text{tetra}} = 360.1 \quad (2) \text{ pm}$		$a_{\text{tetra}} = 359.8 \quad (2) \text{ pm}$	
$c_{\text{tetra}} = 519.1 \quad (8) \text{ pm}$		$c_{\text{tetra}} = 520.2 \quad (6) \text{ pm}$	
$c/a' = 1.019$		$c/a' = 1.022$	
$z(\text{O}) = 0.441 \quad (1)$		$z(\text{O}) = 0.447 \quad (1)$	
$R_{\text{qw}}\text{-Profil} = 1.9 \%$		$R_{\text{qw}}\text{-Profil} = 1.9 \%$	

Aus den Skalierungsfaktoren ergibt sich ein Anteil von ca. 60 Mol-% kubischer Phase. Aufgrund von Schwierigkeiten mit der Reflexform der tetragonalen Phase könnte dieser Wert etwas zu groß sein.

- 4) Die Pulverprofilanalyse der Neutronenbeugungsaufnahmen von gesinterten Industrieproben ergab als wichtigstes Ergebnis einen wesentlich geringeren Gehalt an monokliner Phase als entsprechende röntgenografische Untersuchungen. Dies ist auf die geringe Eindringtiefe der Röntgenstrahlung, sowie auf an der Oberfläche durch mechanische Einwirkungen bedingte Phasenumwandlungen tetragonal $\longrightarrow$ monoklin zurückzuführen. Im folgenden sind die ermittelten Phasenverhältnisse zusammengefaßt, jeweils zwei Proben besitzen die gleiche Dotierung:

	m_X	m_{NB}	t_{NB}	k_{NB} (Mol-%)
ZN 35	32	1.8	52.0	46.2
1.5 Gew.-% MgO, CaO	21	1.2	52.4	46.4
ZN 40	47	5.7	51.9	42.4
3.2 Gew.-% MgO	36	5.7	51.9	42.4
ZN 100	33	2.4	82.0	15.6
5.3 Gew.-% Y_2O_3	32	2.1	78.3	19.6

- 5) Da der Gehalt an monokliner Phase 5 Mol-% nicht übersteigt, konnten Profilanalysen für das Zweiphasensystem tetragonal/kubisch durchgeführt werden. Die verfeinerten Parameter sind in den Tabellen auf Seite 228 bis 232 zusammengefaßt. Die großen Werte für die Temperaturfaktoren scheinen trotz des kleinen Winkelbereichs signifikant zu sein und deuten auf einen durch Verspannungen bedingten statischen Temperaturfaktor. Dies ist auf die Relaxation des Gitters in der Nähe der Dotierungsatome bzw. Sauerstoffleerstellen zurückzuführen.

VI Reflexformanalyse - Neutronenbeugung

- 1) Bei den kinetischen Reihen (720°C, 780°C, 3.8 Mol-% CaO) wurde die Form des $11\bar{1}$ - Reflexes der monoklinen Phase, sowie des überlagerten $111k/101t$ - Peaks der kubischen und tetragonalen Phase analysiert. Im letzteren Fall sind die Verspannungsanteile auf die tetragonale Phase zurückzuführen; sie nehmen mit zunehmendem Umwandlungsgrad ab. Die Verspannungen der entstehenden monoklinen Phase sind über den gesamten Bereich der Reaktion hin konstant und deuten auf einen geringen Einbau von Ca^{2+} -Ionen in das monokline Gitter.
- 2) Die beobachteten Verspannungseffekte der tetragonalen Phase können als Überlagerung von tetragonalen Bereichen mit unterschiedlichem Calciumgehalt und damit unterschiedlichen Gitterkonstanten gedeutet werden. Die Verteilung läßt sich in guter Näherung durch eine Gauss-Verteilung beschreiben. Bei den Ausgangssubstanzen der kinetischen Reihen scheint zusätzlich noch eine undotierte tetragonale Phase vorzuliegen, die sich bereits bei geringem Tempern in die monokline Phase umwandelt.
- 3) Die ermittelten Domänengrößen bleiben, abgesehen von den Ausgangssubstanzen, während der gesamten Umwandlung nahezu konstant. Für die kubischen Bereiche ergibt sich ein Wert von ca. 45-50 nm, für die monokline Phase von ca. 100 nm.
- 4) Ein Vergleich der Reflexformanalysen des 102t für die beiden undotierten Proben ergibt für die KOH-gefällte Probe eine etwas kleinere Domänengröße von 7.5 nm gegenüber 13.1 nm für die NaOH-gefällte Substanz. Dies könnte durch die deutlich geringere Temperzeit bedingt sein. Auffällig ist der verschwindend geringe Verspannungsanteil der KOH-gefällten Probe ($\Delta d_{\max} = 0.05$ pm) im Gegensatz zu einer beträchtlichen Verspannung bei den NaOH-gefällten Proben ($\Delta d_{\max} = 2.4$ pm). Da die tetragonale Phase bei der NaOH-gefällten Probe im

Gemisch mit kubischer Phase vorliegt, könnte dies auf ein Verwachsen von kubischen und tetragonalen Bereichen - mit unterschiedlichen Gitterkonstanten - hindeuten.

- 5) Bei den Pulveraufnahmen der Industrieproben konnten am 102-Reflex der tetragonalen Phase ebenfalls Reflexformanalysen durchgeführt werden. Die Verspannungsanteile liegen in einer Größenordnung von $\Delta d_{\max} = 0.4$ pm. Dieser geringe Wert läßt das Auftreten von geringen Fluktuationen der Dotierung vermuten. Für die Domänengröße ergibt sich ein Wert von 80-100 nm - in $[102]$ - Richtung. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von elektronenmikroskopischen Untersuchungen aus der Literatur.

2 Einleitung und Problemstellung

Noch vor 80 Jahren verstand man unter dem Begriff Keramik ausschließlich Produkte aus Ton und begnügte sich mit einer Einteilung nach dem Scherben bzw. Gebrauchswert. Diese Trennung in Irdengut, Steingut, Steinzeug und Porzellan, sowie die später getroffene Differenzierung in Grob- und Feinkeramik wurde durch den technischen Fortschritt immer mehr in Frage gestellt. Neben den ursprünglichen Ausgangsmaterialien - Tone unter Zusatz von Quarz und Feldspat als Magerungsmittel - kamen neue Rohstoffe zum Einsatz. Schon früh wurde der zur Gruppe der Tonminerale zählende Talk zur Herstellung der sogenannten Steatit-Keramik eingesetzt. Aufgrund ihres hohen elektrischen Widerstandes fand diese Verwendung als Isoliermaterial im Bereich der Hochspannungstechnik. Ende der dreißiger Jahre wurden schließlich oxidkeramische Systeme unter Verwendung von magnetischen Oxiden vom Spinell- und Perowskittyp entwickelt, die überhaupt keine Tone mehr als Ausgangsmaterial benötigten.

Mit der Abkehr von den Tonen mußte allerdings gleichzeitig das hier besonders einfache und seit Jahrtausenden bewährte Prinzip der Formgebung aufgegeben werden. Das für Tone typische plastische Verhalten ermöglichte hier eine einfache Modellierung der rohen Formlinge, die anschließend durch die beim Erhitzen ablaufenden chemischen Reaktionen und Sinterprozesse in die fertigen Gebrauchsgegenstände umgewandelt wurden. Bei den modernen Hochleistungskeramiken handelt es sich hingegen meist um pulverförmige Ausgangssubstanzen, die durch Sintern verdichtet werden, was die Formgebung erschwert.

Die enormen Anforderungen, die die Raumfahrt, Elektronikindustrie sowie die moderne Fahrzeugindustrie an die Materialien stellen, führte zur Entwicklung einer Vielfalt neuer keramischer Werkstoffe, die sowohl in ihrer chemischen Zusammensetzung als auch ihren technischen Anwendungen nichts mehr mit dem ursprüng-

Begriff	Bestimmendes Kriterium	Untergruppe	Wesentliche Eigenschaften	Produktgruppen
Zierkeramik	Ästhetische Kriterien			
Geschirrkераmik	Gefäße für die Ernährung		dichte Oberfläche	
Baukeramik	Einsatz im Baubereich	Tragende Baukeramik	mechanisch fest	Ziegel Klinker
		Verkleidungs-keramik	wasser- und durchlässig	Wand- und Bodenfliesen Dachziegel
		Keramikronne	chem. beständig	Kanalisations-Rohre Kabelrohre
		Poröse Baukeramik	definierte Porosität	Drainageronne Kacheln
		Sanitärkeramik	dichte Oberfläche	
Porokeramik	Wasserdurchlässigkeit		definierte Porosität	Blumentöpfe Verdunster
Feuerfestkeramik (Thermokeramik)	Thermische Kriterien	Konstruktions-Feuerfestkeramik	thermisch beständig	Steine Massen Brennhilfsmittel Wärmetauscher in Ofen Schutzrohre
		Isolier-Feuerfestkeramik	thermisch isolierend	Steine Massen (feuerf., isolier-) Fasern
Chemokeramik	Chemische Kriterien	Chemotechnische Keramik	chemisch beständig	Produkte für die chemische Verfahrenstechnik Filter
		Aktive Chemokeramik	chemisch aktiv	Katalysatoren und -träger Sensoren
Mechanokeramik	Mechanische Kriterien	Motorenkeramik	mechanisch fest	Brennraumauskleidungen Verschleißteile
		Maschinenbaukeramik		Dichtungsringe Pumpen- und Ventilbauteile
		Schneidkeramik		Schneidplatten
		Schleifkeramik		Abriebwerkzeuge Schleifscheiben
Reaktorkeramik	Kerntechnische Kriterien		spezielle Nukleartechn. Eigenschaften	Kernbrennstoffe Absorbermaterial
Elektrokeramik	Elektrische Kriterien	Passive Elektrokeramik	elektrisch isolierend	Isolatoren Zündkerzen Substrate Heizleiterträger
		Aktive Elektrokeramik	spezielle elektrische Eigenschaften	Kondensatoren Varistoren Thermistoren El.-mechanische Wandler Heizleiter/Widerstände Elektroden Festelektrolyte
Magnetokeramik	Magnetische	Weichmagnete	Ummagnetisierung	Spulenkern, Speichermedien
		Dauermagnete	magn. Energiedichte	Magnete für Motoren, Lautsprecher
Optokeramik	Optische Kriterien	Passive Optokeramik	durchscheinend	Lampengehäuse Optische Fenster
		Aktive Optokeramik	opto-elektrisch	Lasermaterial El.-optische Wandler
Biokeramik	Medizinische Kriterien	Implantatkeramik	biokompatibel	Implantate
		Dentalkeramik	mechanisch fest	Zahnkronen

Tabelle 1: Einteilung der keramischen Werkstoffe entsprechend ihrer Verwendung - nach H. Reh (1)

lichen Begriff Keramik gemein haben. Beispiele hierfür sind die ferromagnetischen Spinelle, die ferroelektrischen - und piezoelektrischen - Perowskite, sowie die zur Herstellung von Varistoren verwendeten ZnO-Systeme. Aufgrund ihrer großen Härte und Korrosionsbeständigkeit haben weiterhin Verbindungen wie Aluminiumoxid, Zirkondioxid, Siliciumcarbid sowie Siliciumnitrid große Bedeutung erlangt. Besonders die letzten beiden Verbindungen machen hierbei deutlich, daß eine moderne Klassifizierung der unter dem Begriff Keramik zusammengefaßten Stoffsysteme notwendig erscheint.

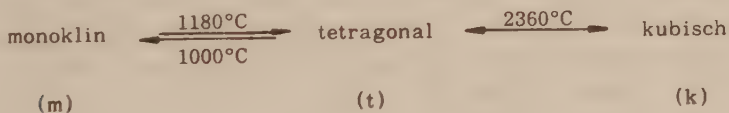
Im Hinblick auf die chemische Zusammensetzung läßt sich die moderne Hochleistungskeramik in drei Gruppen unterteilen, nämlich silikatkeramische, oxidkeramische und nichtoxidische Werkstoffe. Eine andere Möglichkeit ist die Differenzierung im Bezug auf die technische Anwendung, wie sie von H. Reh vorgeschlagen wird (1). Diese ist in der Tabelle 1 dargestellt und zeigt deutlich die enorme Vielfalt an Einsatzmöglichkeiten für die heutigen keramischen Werkstoffe.

Wenngleich die Euphorie der letzten Jahre (2) angesichts der noch anstehenden technologischen Probleme wieder etwas abgenommen hat, steht doch außer Zweifel, daß die modernen keramischen Werkstoffe Einzug in Anwendungsbereiche halten, die bislang den metallischen Werkstoffen vorbehalten waren. Bezüglich Temperaturbeständigkeit und Härte zeigen sie sich auch modernen Sinterhartmetallen überlegen (3). Außerdem sind, im Gegensatz zu manchen Legierungsbestandteilen von Sonderstählen keine Rohstoffprobleme zu erwarten. Dem gegenüber steht aber neben der mangelnden Zugfestigkeit als großes Problem die für Keramik allgemein typische Sprödhheit. Durch das Fehlen des bei Metallen auftretenden Phänomens des plastischen Fließens beim Überschreiten der Elastizitätsgrenze führen hier Überlastungen durch Schlag oder Temperaturschock sehr schnell durch Rißbildung zum Bruch und damit zur Zerstörung des Werkstücks. Die Verminderung dieses Spröchcharakters

stellt damit das wichtigste Ziel bei der Optimierung keramischer Werkstoffe im Bezug auf ihre technische Anwendbarkeit dar. Eine drastische Verbesserung scheint sich aus heutiger Sicht durch den Übergang zu Stoffgemischen, wie z.B. Faser- oder Whiskerverstärkten Verbundwerkstoffen ergeben. Der industrielle Einsatz dieser Systeme ist allerdings erst eingeschränkt möglich (4).

Große Bedeutung hat deshalb in den letzten Jahren der Einsatz von dotiertem Zirkondioxid erlangt, das sich im Bezug auf Stoßempfindlichkeit und Bruchfestigkeit den anderen keramischen Werkstoffen überlegen zeigt und dessen Eigenschaften mittlerweile auch im industriellen Maßstab kontrollierbar sind.

Reines Zirkondioxid tritt unter Normaldruck in drei verschiedenen Modifikationen auf:



Die Phasenumwandlung $t \rightarrow m$ erfolgt in reinem Zirkondioxid martensitisch und ist mit einer Volumenzunahme von ca. 5% verbunden. Deshalb kann reines Zirkondioxid nicht technisch verwendet werden. Das Gefüge des Werkstücks würde bereits beim Abkühlen von den zum Sintern notwendigen hohen Temperaturen durch die beim Phasenübergang auftretenden Spannungen zerstört.

Durch Dotierung mit Metalloxiden von Metallen geringerer Wertigkeit, z.B. CaO, MgO oder Y_2O_3 , läßt sich die tetragonale und/oder kubische Phase stabilisieren, d.h. bei genügend hoher Konzentration wird die Phasenumwandlung zu niedrigeren Temperaturen verschoben oder vollständig unterdrückt. Damit unterbleibt auch die Volumenänderung und Formstücke aus diesen metastabilen Phasengemischen können thermischen Belastungen ausgesetzt werden.

Bei der eingehenden Untersuchung dieser stabilisierten Phasengemische wurde festgestellt, daß innerhalb bestimmter Dotie -

rungsgrenzen für keramische Werkstoffe hohe Bruchfestigkeiten und Duktilitätswerte auftreten. Diese Erscheinung wird nach dem heutigen Kenntnisstand folgendermaßen erklärt. Bei geeigneter Dotierung und Korngröße liegt ein Teil des Zirkondioxids in Form einer metastabilen tetragonalen Phase vor. Im Spannungsfeld eines sich ausbreitenden Risses können die tetragonalen Kristallite einen Teil der Energie aufnehmen und die Phasenumwandlung in die stabile monokline Phase auslösen. Die Energie wird dabei auf ein sich infolge der Volumenzunahme ausbildendes System von Mikrorissen verteilt. Die Ausbreitung des ursprünglichen, makroskopischen Risses wird damit vermindert oder vollständig gestoppt.

Dieser Prozeß führt zu der festgestellten, verringerten Sprödhheit und wird allgemein als 'transformation toughening' bezeichnet. Da diese Eigenschaft der tetragonalen Partikel nur gering von der sie umgebenden Matrix abhängt, tritt diese Erhöhung der Bruchfestigkeit auch beim Einbringen metastabiler Phase in das Gefüge anderer keramischer Werkstoffe auf. Durch den Zusatz von 10-15% teilstabilisiertem Zirkondioxid in eine Aluminiumoxidmatrix können dadurch Verbesserungen der Bruchfestigkeit um mehr als 60% erreicht werden (5). Die allgemeine Aufmerksamkeit, die diesem Prozeß entgegengebracht wird, ist auch daraus zu ersehen, daß zur Präsentation der Ergebnisse eines diesbezüglich abgehaltenen Workshops zwei gesamte Ausgaben des Journal of the American Ceramic Society reserviert waren (6,7).

Die erhöhte Duktilität wird nach jüngsten Ergebnissen auch auf das Auftreten von Ferroelastizität der tetragonalen Phase zurückgeführt (8). Unter Druckeinwirkung können sich demnach tetragonale Kristallite dahingehend umordnen, daß durch ein Vertauschen der kristallografischen Achsen das Volumen in Richtung der einwirkenden Kraft verringert wird.

Verantwortlich für die herausragenden mechanischen Eigenschaften von Zirkondioxid ist also das bei geeigneter Dotierung und Korngröße metastabile Auftreten der tetragonalen Phase.

Von grundlegender Bedeutung für die Charakterisierung einer Zirkondioxidkeramik ist deshalb die Bestimmung der Phasenverhältnisse. Infolge der sehr ähnlichen Linienlagen von kubischer und tetragonaler Phase ist eine röntgenografische Bestimmung meist nicht zuverlässig durchzuführen. Bei Vorliegen eines Dreiphasengemisches ist eine quantitative Bestimmung selbst mit hochauflösenden Guinier-Zählrohraufnahmen nicht mehr möglich (9).

Ein weiteres Problem bei der Verwendung von Röntgenstrahlung stellt das starke Absorptionsvermögen von Zirkon dar. Selbst bei Verwendung der günstigsten Wellenlänge ($\text{MoK}\alpha$) bezieht sich die Information nur auf eine wenige μm dünne Oberflächenschicht. Vor allem die bei Industrieproben erfolgende mechanische Bearbeitung der Oberflächen löst aber eine teilweise Umwandlung der metastabilen tetragonalen in die stabile monokline Phase aus und führt damit zu überhöhten Anteilen an monokliner Phase. Die Zusammensetzung im Probeninneren bleibt damit unbekannt. Diese Fehlerquelle muß grundsätzlich immer in Betracht gezogen werden, wenn bei der Probenvorbereitung mechanische Belastungen auftreten, wie z.B. auch bei elektronenmikroskopischen Untersuchungen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, zum einen die Phasenanalyse durch Vermeidung der angeführten Probleme zu verbessern. Zum anderen sollten neue Erkenntnisse über Kinetik und Mechanismus der Phasenumwandlung in reinem und dotiertem Zirkondioxid erarbeitet werden.

Zur Verbesserung der Phasenanalyse sollten ausgewählte Proben mittels Neutronenbeugung untersucht werden. Die Neutronenbeugung zeigt sich im Bezug auf die Phasenanalyse von Zirkondioxid der Röntgenbeugung aus mehreren Gründen überlegen.

Bei den hier vorliegenden Elementen treten praktisch keine Absorptionseffekte auf. Deshalb ist die gemessene Intensitätsverteilung repräsentativ für das gesamte Probenvolumen. Selbst verfälschte Zusammensetzungen an der Oberfläche von kompakten Industrieproben haben aufgrund ihres geringen Volumenanteils keine negativen Einflüsse auf die Phasenanalyse.

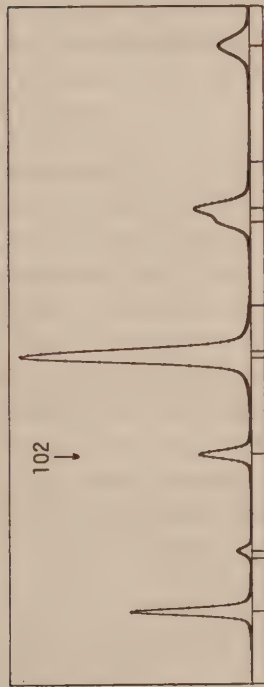
Weiterhin günstig wirkt sich die im Vergleich zur Röntgenbeugung gestiegene Streukraft des Sauerstoffs relativ zum Zirkon aus. Die Intensitätsunterschiede zwischen den tetragonalen und den entsprechenden kubischen Reflexen infolge der veränderten Sauerstoffpositionen fallen bei der Neutronenbeugung wesentlich stärker aus, wie in Abb. 1 dargestellt ist. Dies erleichtert die Phasenanalyse selbst bei einer ausgeprägten Überlappung der tetragonalen und kubischen Reflexe.

Auch im Hinblick auf eine Analyse der Reflexform bezüglich Teilchenverbreiterung und Verspannungseffekten besitzt die Anwendung von Neutronenstrahlung Vorteile. Die hier zum Einsatz kommenden Pulverdiffraktometer wie z.B. das D1B am Institut 'Laue-Langevin' in Grenoble zeigen als Apparateprofil in sehr guter Näherung eine Gauss-Kurve (10). Dies erleichtert die Reduktion der Meßdaten auf das Substanzprofil und damit die Durchführung der Analyse. Bei der Verwendung von Röntgenstrahlung ist mit wesentlich komplizierteren Profildfunktionen zu rechnen (11).

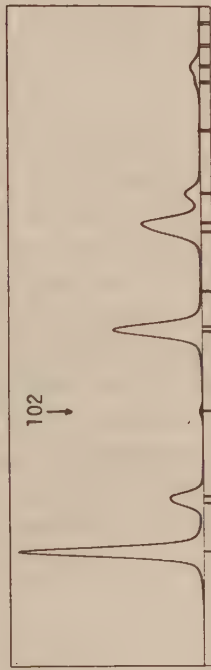
Zur Kinetik der Phasenumwandlungen der innerhalb des Systems ZrO_2 - CaO im Temperaturbereich von 300°C bis 1000°C auftretenden Phasengemische finden sich in der Literatur bisher nur vereinzelte Beiträge, aber noch keine systematischen Untersuchungen sowie Phasendiagramme. Neben den herkömmlichen Untersuchungsmethoden sollten vor allem die Ergebnisse aus den Neutronenbeugungsaufnahmen neue Einblicke in die Zusammenhänge der Phasenumwandlungen erlauben.

In diesem Temperaturbereich liegen meist metastabile Dreiphasengemische vor. Bei der thermischen Belastung dieser Phasengemische treten neben der Umwandlung metastabiler Phasen in die monokline Phase auch Umwandlungen auf, die mit einer Diffusion des Dotierungsmittels einhergehen müssen. Während der Übergang tetragonal $\rightleftharpoons$ monoklin bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen war, wurde das Auftreten von nicht displaziven Umwandlungen bisher nur wenig beachtet. Diese Umwandlungen, die mit

Tetragonale Phase

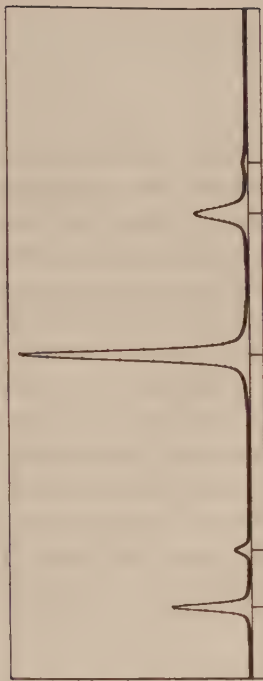


Neutronenbeugung, $\lambda = 252$ pm, $40 - 140^\circ 2\theta$

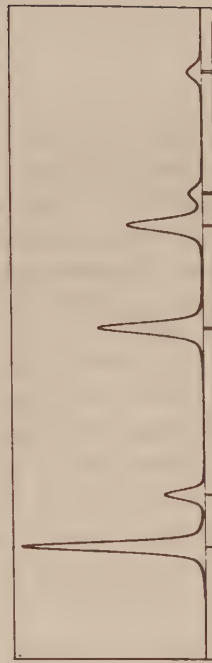


Röntgenbeugung, $\text{CuK}\alpha, \lambda_1 = 154.0562$ pm, $\lambda_2 = 154.4390$ pm
 $20 - 80^\circ 2\theta$

kubische Phase



Neutronenbeugung, $\lambda = 252$ pm, $40 - 140^\circ 2\theta$



Röntgenbeugung, $\text{CuK}\alpha, \lambda_1 = 154.0562$ pm, $\lambda_2 = 154.4390$ pm
 $20 - 80^\circ 2\theta$

Abb. 1: Theoretisch berechneter Intensitätsverlauf der Pulverdiffraktogramme von kubischem und tetragonalem Zirkondioxid zur Verdeutlichung der größeren Intensität der für die tetragonale Phase spezifischen Reflexe bei der Verwendung von Neutronenstrahlung

einer Entmischung im Bezug auf die Dotierung einhergehen, verändern bei Temperaturen unter 1000°C die Phasenzusammensetzung praktisch irreversibel. Ihre Bedeutung im Bezug auf Alterungserscheinungen und Materialermüdung bei der technischen Anwendung teilstabilisierter Zirkondioxidkeramik steht damit außer Zweifel.

Um hierüber Aufschluß zu erhalten, sollten kinetische Untersuchungen in Abhängigkeit von Temperatur und Calciumgehalt durchgeführt werden. Die verwendeten, metastabilen Phasengemische wurden hierzu durch Fällung der Hydroxide hergestellt. Da nach dem heutigen Kenntnisstand die dabei auftretenden Phasen mit den nach dem Abkühlen von zum Sintern nötigen Temperaturen auftretenden Phasen identisch sind, sollten die hier erhaltenen Ergebnisse sinngemäß auf das Verhalten von industriell gefertigten Proben übertragbar sein.

Probleme, die sich ausschließlich auf die Struktur von keramischen Werkstoffen, wie z.B. Gefügeausbildung und Kornwachstum beziehen, wurden hier nicht behandelt. Um ein umfassendes Verständnis des Verhaltens von Zirkondioxidkeramik zu erhalten, müßten diese allerdings auch noch in die Betrachtungen mit einbezogen werden.

Ein weiterer, wichtiger Aspekt der Zirkondioxidkeramik, das hohe Leitvermögen für Sauerstoffionen, wurde hier ebenfalls nicht in die Untersuchungen aufgenommen. Durch die Dotierung mit Kationen geringerer Wertigkeit werden zum Ladungsausgleich Sauerstoffleerstellen in das Anionenteilgitter eingebaut. Dadurch erhöht sich die Beweglichkeit der Anionen und die dotierte Phase wird zum festen Ionenleiter. Eine wichtige technische Anwendung dieses Phänomens besteht in der Herstellung von Meßsonden zur Messung des Sauerstoffpartialdrucks. Dies wird durch die Korrelation zwischen der Sauerstoffkonzentration und dem Potential einer ZrO_2 -Zelle ermöglicht und kann aufgrund der hohen Temperaturbeständigkeit sogar bei der Stahlveredelung ausgenützt werden.

Von allgemeinem Interesse ist mittlerweile die Anwendung dieser Meßzellen als ' λ -Sonde' im Automobilbau. Hier mißt eine ZrO_2 -Zelle laufend den Sauerstoffpartialdruck im Abgas der Verbrennungsmotoren und ermöglicht damit die Einhaltung der optimalen Arbeitsbedingungen des geregelten Dreiwegekatalysators. Damit wird eine möglichst effiziente Entgiftung der Abgase gewährleistet.

3 ZrO_2 und das System ZrO_2 - CaO

Im folgenden soll ein kurzer Überblick über die verschiedenen Modifikationen des reinen Zirkondioxids sowie den heute bekannten Phasen im System ZrO_2 - CaO gegeben werden.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, tritt reines Zirkondioxid unter Normaldruck in drei verschiedenen Modifikationen auf:



monokline Phase

In dieser Modifikation findet sich Zirkondioxid als Baddeleyit in der Natur. Die Struktur wurde in der heute akzeptierten Form erstmals von McCullough und Trueblood (12) beschrieben und später von Smith und Newkirk (13) bestätigt. Jüngste Untersuchungen mittels Röntgenprofilanalyse stehen damit ebenfalls in guter Übereinstimmung (14).

In erster Näherung sitzt das Zirkon hier im Zentrum eines Würfels, wobei eine Ecke des Würfels mit einer Sauerstoffleerstelle besetzt ist. Das Zirkon ist also von sieben Sauerstoffanionen umgeben, die sich grob in zwei Gruppen einteilen lassen: vier bilden ein verzerrtes Quadrat, die anderen drei ein dazu parallel liegendes Dreieck. Diese Anordnung ist in Abb. 2 dargestellt. Die Relaxation der Anionen in der Ebene der Leerstelle führt zur Zerstörung der hohen Symmetrie des Würfels. Dementsprechend kristallisiert diese Modifikation im monoklinen Raumgruppentyp $P2_1/c$.

Bei 1180°C geht das monokline Zirkondioxid in eine tetragonale Form über. Wie inzwischen als gesichert gilt, erfolgt diese Umwandlung martensitisch und zeigt eine ausgeprägte Hysterese (15,16). Das Fehlen eines scharfen Umwandlungspunktes wird

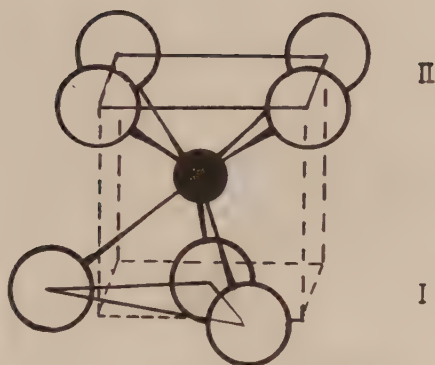


Abb. 2: Der Koordinationspolyeder des Zirkons in monoklinem Zirkondioxid (13). Bindungsabstände in pm:
I 205.7, 216.3, 205.1 II 218.9, 222.0, 215.1, 228.5

dadurch erklärt, daß in der Gibb'schen Phasenregel ein zusätzlicher Freiheitsgrad in Form eines Spannungsterms auftritt, der aus dem Volumenunterschied der beiden Phasen resultiert. Damit stellt sich innerhalb des Umwandlungsbereiches bei einer bestimmten Temperatur ein Gleichgewicht im Bezug auf interne Spannungen und Phasenverhältnis ein. Diese Phasenumwandlung reagiert deshalb empfindlich auf das Gefüge und damit auf die Herkunft und Beschaffenheit der Proben. Aus diesem Grund existieren viele, teilweise widersprüchliche Berichte zu dieser Thematik, es sei hier auf einige Literaturstellen verwiesen (15,16,17).

tetragonale Phase

In dieser Modifikation besitzt das Zirkon die Koordinationszahl 4+4, siehe Abb.3. Die Struktur entspricht der des roten HgI_2 . Über die Gittermetrik hinausgehende Beschreibungen der Struktur wurden bislang nur an Hochtemperaturproben (18) oder gering dotierten Proben durchgeführt. Übereinstimmend ergibt sich für tetragonales Zirkondioxid der Raumgruppentyp $\text{P4}_2/\text{nmc}$. Den Koordinationspolyeder kann man sich aus zwei verschiedenen großen, um 90°

gegeneinander verdrehten Tetraedern zusammengesetzt vorstellen.

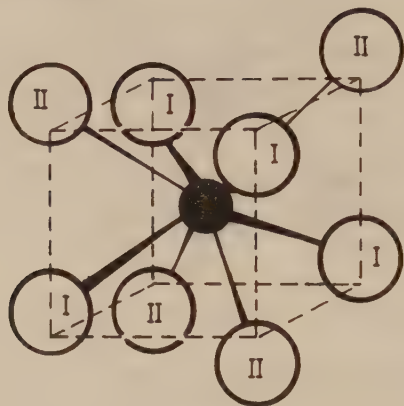


Abb. 3: Der Koordinationspolyeder des Zirkons in tetragonalem Zirkondioxid (18). Bindungsabstände in pm:
I 206.5 II 246.3

Eine theoretische Arbeit führt den deutlich kürzeren Bindungsabstand der Sauerstoffanionen des einen Tetraeders auf einen höheren kovalenten Bindungsanteil zurück (19).

Die tetragonale Phase läßt sich in reinem Zirkondioxid nicht durch Abschrecken auf Raumtemperatur metastabil erhalten, sondern wandelt sich dabei immer in die monokline Phase um. Nur bei extrem kleinen Teilchengrößen erhält man bei Raumtemperatur die tetragonale Phase. Auf diesen Einfluß der Teilchengröße wird auch das metastabile Auftreten von tetragonalem Zirkondioxid bei vorsichtigem Tempern von $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ im Temperaturbereich von 300°C bis 500°C zurückgeführt. Diese Erscheinung wird mit einer geringeren Oberflächenenergie der tetragonalen Partikel begründet, die bei kleinen Teilchengrößen das Auftreten der tetragonalen Form begünstigt (20,21).

Bei 2360°C geht Zirkondioxid schließlich in die kubische Hochtemperaturmodifikation über.

kubische Phase

Diese Struktur besitzt die höchste Symmetrie. Zirkon und Sauerstoff besetzen die Lagen eines Flußspatgitters, entsprechend der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$. Die Bindungsabstände aller acht Sauerstoffanionen um das Zirkon sind nun gleich lang. Daraus ergibt sich eine Koordinationszahl von 8, der Koordinationspolyeder ist ein Würfel, wie in Abb. 4 dargestellt ist.

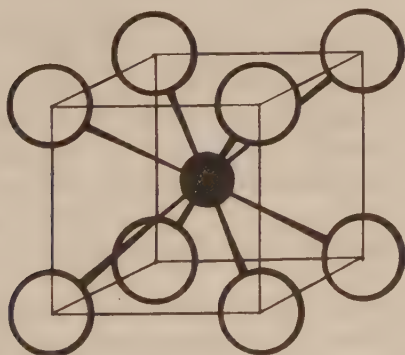


Abb. 4: Koordinationspolyeder des Zirkons in kubischem Zirkondioxid (22). Bindungsabstände 220 pm (extrapol.)

Lange Zeit war es strittig, ob diese Struktur durch einen Sauerstoffverlust stabilisiert wird. Inzwischen wird auch der stöchiometrischen Verbindung ZrO_x , $x = 2.0$, eine kubische Phase eingeräumt (23,24). Auch die kubische Phase läßt sich in reinem Zirkondioxid nicht durch Abschrecken auf Raumtemperatur erhalten.

In Abb.5 ist das Phasendiagramm des reinen Zirkondioxids dargestellt. Auffällig ist die Zunahme der Stabilität der kubischen Phase mit zunehmendem Sauerstoffgehalt, mit einem Maximum für $x = 1.75$. Dies entspricht formal einer Dotierung mit einem Metall geringerer Wertigkeit.

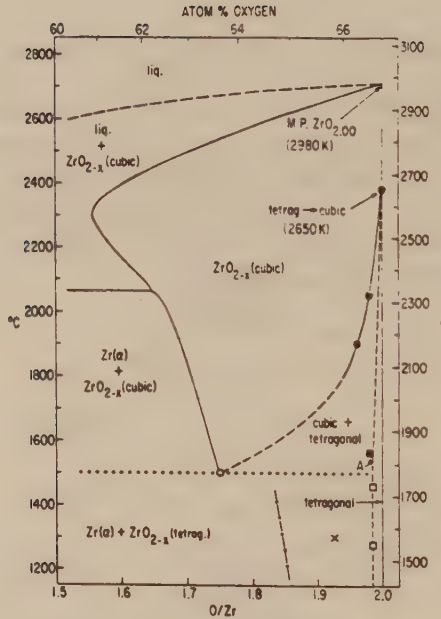


Abb. 5: Phasendiagramm von reinem Zirkondioxid nach (24)

In jüngster Zeit wurden zwei verschiedene orthorhombische Hochdruckphasen von Zirkondioxid beschrieben. Bei 4 GPa tritt eine, noch nicht näher charakterisierte orthorhombische Phase auf (25,26). Bei 16.6 GPa entsteht eine weitere orthorhombische Phase mit $PbCl_2$ -Struktur (26). Die bei niedrigen Drücken ebenfalls beschriebene tetragonale Phase mit geringerer Symmetrie als $P4_2/nmc$ soll nach neueren Untersuchungen identisch mit der ersten orthorhombischen Phase sein und die tetragonale Beschreibung durch eine zu geringe Auflösung der Apparatur bedingt worden sein (26,27). Weiterhin wurde die Bildung rhomboedrischer Phasen an angeschliffenen Oberflächen von dotiertem Zirkondioxid beobachtet (28).

Technisch anwendbar wird Zirkondioxid erst durch eine Dotierung mit Metalloxiden wie Y_2O_3 , Sc_2O_3 , MgO oder CaO . Diese Metalle zeigen ausnahmslos eine geringere Wertigkeit als Zirkon (+4) und die Oxide bilden meist ein kubisches Gitter. Durch den

Einbau der Fremdatome erreicht man eine Stabilisierung der kubischen Hochtemperaturphase, ähnlich dem Sauerstoffunterschuß bei reinem Zirkondioxid. Dabei sinkt zum einen die Umwandlungstemperatur der Hochtemperaturphase. Zum anderen wird die Entmischungsgeschwindigkeit selbst unterhalb der Gleichgewichtstemperaturen so verlangsamt, daß diese kubischen Phasen bei Raumtemperatur metastabil erhalten werden können. Die kubischen Phasen besitzen alle einen mehr oder weniger großen Bereich, in dem sie mit der Dotierung eine feste Lösung bilden. Die größte Löslichkeit ergibt sich hierbei für Y_2O_3 . Dies ist angesichts der ähnlichen Größenverhältnisse von Zr^{4+} und Y^{3+} nicht verwunderlich.

Die tetragonalen Phasen zeigen eine deutlich geringere Löslichkeit, lassen sich aber ebenfalls in gewissem Umfang stabilisieren. Die monokline Phase besitzt dagegen nur eine verschwindende Löslichkeit für die verwendeten Oxide. Daraus folgt, daß Phasenumwandlungen in dotiertem Zirkondioxid nicht nur displaziv ablaufen können, sondern zum Teil auch mit Diffusionsprozessen verbunden sind.

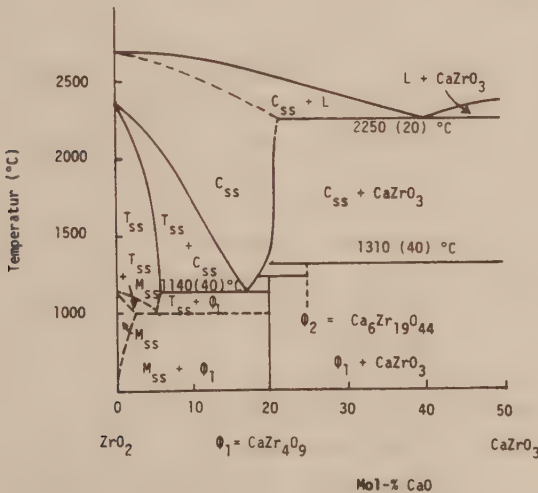
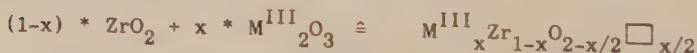
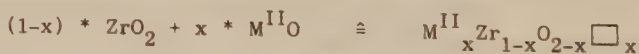


Abb. 6: Pnasendiagramm für das System $ZrO_2 - CaO$ (29)

Durch das Einbringen eines weiteren Elementes werden die Phasendiagramme wesentlich komplexer, da zusätzlich noch stöchiometrische Verbindungen gebildet werden können. In Abb. 6 ist das Phasendiagramm für das System ZrO_2 - CaO gezeigt (29). Im Bezug auf die Dotierung mit anderen Metalloxiden, wie z.B. MgO (30) oder Y_2O_3 (31) muß auf die Literatur verwiesen werden.

Bis zu einer Calciumkonzentration von 20 Mol-% CaO ergeben sich im Vergleich zu undotiertem Zirkondioxid prinzipiell keine neuen Phasen. Bei Überschreiten einer Konzentration von 20 bzw. 24 Mol-% CaO bildet sich als neue Verbindung Calciumzirkonat $CaZrO_3$. Dies kristallisiert im orthorhombischen Raumgruppentyp Pcmn und zählt strukturell zur Familie der Perowskite (32). Wie dem Phasendiagramm weiterhin zu entnehmen ist, bilden sich bei 20 bzw. 24 Mol-% CaO die inkongruent schmelzenden Verbindungen $CaZr_4O_9$ bzw. $Ca_6Zr_{19}O_{44}$. Allgemein läßt sich die Zusammensetzung einer festen Lösung folgendermaßen beschreiben:



Bedingt durch den Einbau von geringer wertigen Kationen auf regulären Kationenplätzen entstehen also Strukturen mit Leerstellen im Anionenteilgitter. Die Möglichkeit, daß die Fremdkationen auf Zwischengitterplätzen liegen, wurde durch zahlreiche Untersuchungen ausgeschlossen (33). Sind diese Leerstellen statistisch verteilt, so bleibt die kubische Symmetrie erhalten. Bei hohen Dotierungen führt die Wechselwirkung der Fehlerkomplexe aber zur Ausbildung einer Fernordnung. Läßt man genügend lange Temperzeiten zu - typischerweise 1000h bei 1050°C bis 1350°C (34) - so bilden sich Überstrukturen im Sinn der obigen Verbindungen aus (34,35). Derartige Ordnungsphänomene wurden auch bei Dotierung mit anderen Metalloxiden, wie z.B. MgO (36) oder Y_2O_3 (37) beobachtet. Kennzeichnend für diese Verbindungen ist eine Anordnung der Anionen-leerstellen bevorzugt entlang der [111] - Richtung der kubischen Zelle. Dies erinnert an die Strukturen von Y_2O_3 oder Pr_7O_{12} (38).

Über die Verhältnisse bei Temperaturen unterhalb von 1000°C gibt das Phasendiagramm keine zuverlässige Auskunft. In diesem Temperaturbereich ist es allerdings bei hochschmelzenden Verbindungen prinzipiell schwierig, Phasenumwandlungen bis ins thermodynamische Gleichgewicht durchzuführen. Die Beweglichkeit der Ionen ist - zumindest bei der Beteiligung von Diffusionsprozessen - zu gering. In diesem Sinn ist es sicher problematisch, die rechtsseitige Begrenzung des Zweiphasengebietes im Sinn der obigen Überstrukturen zu extrapolieren. Berücksichtigt man die bereits bei Temperaturen über 1000°C benötigten Temperzeiten, so erscheint die Ausbildung dieser Fernordnung in diesem Temperaturbereich als nahezu unmöglich.

4 Experimenteller Teil

4.1 Zur Darstellung

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Zirkondioxidproben wurden alle durch Fällung der Hydroxide aus einer wäßrigen, alkalischen Lösung hergestellt. Dadurch sollte bei den mit Calcium dotierten Proben eine möglichst homogene Verteilung der Dotierung erzielt werden. Das gemeinsame Tempern von bereits kristallinen Oxidpulvern erschien diesbezüglich nicht so erfolgversprechend und erfordert wesentlich höhere Temperaturen. Die Verwendung der gefällten Hydroxide erlaubt hingegen eine Beschränkung auf relativ geringe Temperaturen. Damit ergab sich die Möglichkeit, das unter diesen Bedingungen metastabile Auftreten der tetragonalen und kubischen Phase näher zu untersuchen.

Da die Darstellung der Proben immer nach einem einheitlichen Muster ablief, wird im folgenden eine allgemeine Versuchsbeschreibung angegeben. Die genauen Einwaagen etc. sind im Anhang tabellarisch zusammengefaßt.

Durch den Einsatz der Lauge im Überschuß war im Fall der NaOH die quantitative Fällung des Calciumhydroxids gewährleistet. Infolge eines Versehens wurde die KOH in geringeren Konzentrationen eingesetzt. Dies führte bei den höheren Dotierungen zu einem geringeren Calciumeinbau; die genauen Dotierungen wurden über die Analysen in Abschnitt 4.3 sichergestellt.

4.1.1 Allgemeine Versuchsvorschrift

Die berechneten Mengen an $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und gegebenenfalls $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden gemeinsam in destilliertem Wasser gelöst und mit ca. 1 ml rauchender Salzsäure versetzt. In einem Zweihalskolben wurde die entsprechende Menge an Alkalihydroxid-Plätzchen in destilliertem Wasser vorgelegt und im Wasserbad auf 55–60°C erwärmt. Dann wurde die Lauge mit einem KPG-Rührer möglichst heftig gerührt und die Lösung der Chloride mit leichtem Überdruck

mittels Preßluft durch eine Kapillare mit ca. 0.4 mm Innendurchmesser in den Bereich der maximalen Verwirbelung gespritzt. Der entstehende Niederschlag der Hydroxide bildet eine gelartige, weiße Suspension, die die Viskosität der Lösung stark erhöht. Deshalb sollte der KPG-Rührer keinesfalls durch einen Magnetrührer ersetzt werden. Anschließend wurde zur Alterung des Niederschlags noch ca. 2 Stunden bei 55-60°C weitergerührt.

Dann wurde der Inhalt des Kolbens mit einem Wasserbad auf Raumtemperatur abgekühlt und der Niederschlag mit einer möglichst großen Porzellannutsche abfiltriert. Nach dem Entfernen der Mutterlauge wurde mit destilliertem Wasser gewaschen, bis das angesäuerte Waschwasser mit AgNO_3 keine Reaktion mehr zeigte. Dabei stellte sich erfahrungsgemäß bei der Fällung mit NaOH ein pH von 9.5-10.5, mit KOH ein pH von 6.5-7.0 ein. Bei den dotierten Proben wurde der Waschvorgang bei negativer AgNO_3 -Probe beendet, um den etwaigen Verlust an Calcium auf ein Minimum zu beschränken. Bei den undotierten Proben wurde in jedem Fall mit destilliertem Wasser nachgewaschen, bis der pH-Wert des Waschwassers neutral war. Zum Schluß wurde der Niederschlag trockengesaugt und in einer Kristallisierschale im Trockenschrank bei 120°C ca. 24h getrocknet. Unter starkem Volumenverlust entstand ein porzellanartiger, weißer Festkörper, der im Mörser zu einem möglichst feinen Pulver zerrieben wurde. Dabei zeigten die mit NaOH gefällten Proben eine wesentlich größere Härte und Widerstandsfähigkeit als die restlichen Proben.

Die daraus erhaltenen Pulverpräparate stellten die Ausgangsprodukte für die Temperproben dar. Die Ausgangssubstanzen für die kinetischen Proben wurden darüberhinaus noch 2-3 Tage bei 500°C geglüht.

Für die Darstellung wurden ausschließlich Chemikalien der Reinheitsstufe 'p.a.' verwendet. Bei der Auswahl der Alkalihydroxide wurde auf eine möglichst große Reinheit bezüglich der anderen Alkalimetalle geachtet. Bei der Darstellung der undotierten Proben wurde bidestilliertes Wasser verwendet.

4.1.2 Wasserverlust und theoretische Ausbeute

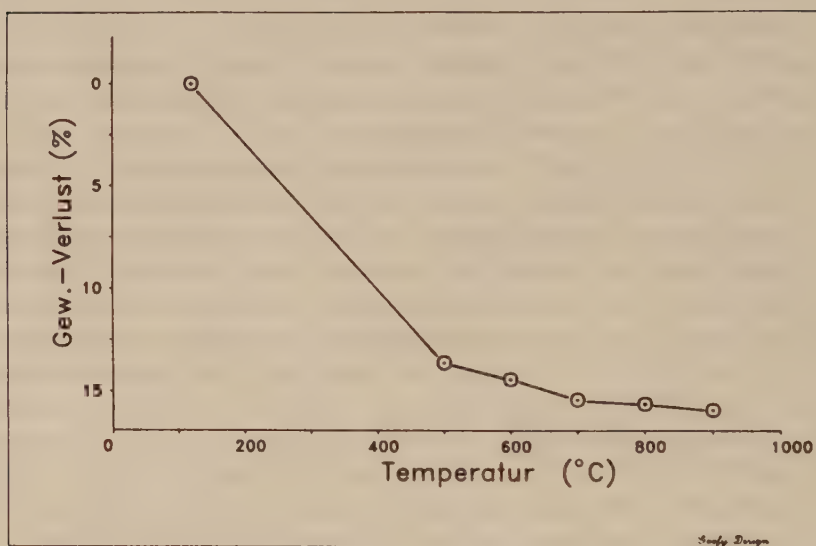


Abb. 7: Gewichtsabnahme in Abhängigkeit von der Temperatur
Probe mit 3.8 Mol-% CaO, NaOH - gefällt

Bei der Fällung von Zirkon aus wäßriger Lösung mittels Lauge entsteht kein stöchiometrisches Hydroxid, sondern ein gel-artiges Oxidhydrat der allgemeinen Zusammensetzung $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (39). Beim Erhitzen des Niederschlags wird das Wasser abgegeben und es bildet sich schließlich das Oxid ZrO_2 . Der daraus resultierende Gewichtsverlust ist in Abb.7 für eine mit 3.8 Mol-% CaO dotierte Probe aufgetragen. Der größte Teil des Wassers wird bereits bei 500°C freigesetzt, wobei sich aus dem amorphen Niederschlag ein metastabiles Gemisch aus tetragonalen und kubischen Kristalliten bildet. Doch auch die bereits kristallinen Proben verlieren bei höheren Temperaturen noch Wasser. Dieser Gewichtsverlust bedingt, daß die Bestimmung der Ausbeute bei z.B. bei 500°C getemperten

Proben Werte ergibt, die um einige Prozent über der theoretisch möglichen Ausbeute liegen. Eine exakte Ausbeutebestimmung ist deshalb nur über bei mindestens 800°C gegläute Proben möglich. Die Bestimmung der Gewichtsverluste wird zudem dadurch erschwert, daß die getemperten Proben eine große Oberflächenaktivität bzw. Hygroskopie zeigen. In der Zeit, die die Analysenwaage zur Einstellung des Gleichgewichts benötigt, setzt bereits eine Bindung von Feuchtigkeit aus der Luft ein. Unter diesen Bedingungen können die Gewichtsabnahmen nicht willkürfrei bestimmt werden. Eine exakte Aussage wäre nur über eine thermogravimetrische Untersuchung möglich, die aber nicht zur Verfügung stand.

Da laut Literatur davon ausgegangen werden kann, daß unter den gewählten Bedingungen das Zirkon quantitativ gefällt wird und die Calcium-Dotierungen der Proben über Analysen nachgeprüft wurden, erschien es deshalb nicht sinnvoll, die Bestimmung der Ausbeuten für alle Proben durchzuführen.

Im folgenden soll nun stellvertretend eine Ausbeuteberechnung für die in Abb.7 verwendete Probe durchgeführt werden. Es handelt sich um eine Probe mit 3.8 Mol-% CaO, die auch als Ausgangssubstanz für die kinetische Reihe bei 720°C verwendet wurde. Der Ansatz wurde auf 50.0 g Produkt berechnet. Nach dem Tempern wurden die folgenden Gewichte erhalten:

nach Trocknen bei 120°C	57.3 g
nach Trocknen bei 500°C	53.1 g
nach Trocknen bei 900°C	48.2 g

Nach dem Trocknen bei 900°C ergab sich ein Gewichtsverlust von 15.9% bezogen auf das Gewicht bei 120°C. Damit erhält man die korrigierte Ausbeute

$$48.2 \text{ g} = 96.3 \% \text{ d. theor. Ausbeute}$$

Die Differenz von 3.7 % ergibt sich aus geringen Verlusten durch am Filterpapier anhaftenden Niederschlag sowie geringen Mengen an amorpher Substanz, die sich nach dem Trocknen nur noch schwer von den Gefäßwänden entfernen ließen.

Da die Ausgangsmaterialien für die kinetischen Reihen bei 500°C getempert wurden und hier der größte Teil des enthaltenen Wassers bereits freigesetzt war, wurden deren Gewichte als Bezugspunkte für den Vergleich der Gewichtsverluste mit fortschreitender Temperdauer verwendet. Die hieraus erhaltenen Ergebnisse werden im Abschnitt 6.4 behandelt.

4.2 Verwendete Geräte und Methoden

4.2.1 Öfen

Bei der Durchführung der kinetischen Reihen sowie der Darstellung der Temperproben standen mehrere Öfen zur Verfügung. Im Temperaturbereich bis ca. 900°C wurden zum einen Simon-Müller-Öfen benutzt. Die Temperaturregelung erfolgte über einen Thyrotakt mit einer Genauigkeit von ca. $\pm 5-10^\circ$, zur Temperaturmessung diente ein NiCr-Ni - Thermoelement.

Zusätzlich wurden Kammeröfen der Firma Naber verwendet, die Temperaturen bis zu 1100°C zulassen. Die Ofensteuerung ist hier ab Werk eingebaut, als Temperaturfühler dient wiederum ein NiCr-Ni - Thermoelement. Diese Öfen besitzen den Vorteil eines grossen Ofenraumes, der allerdings kein vollkommen homogenes Temperaturprofil aufweist. Deshalb wurde hier darauf geachtet, daß die Proben immer an den gleichen Stellen plaziert wurden. Um der Auskühlung des Ofenraumes bei der Beschickung mit mehreren Proben entgegenzuwirken, wurde der - leere - Ofen vorher etwas über die Soll-Temperatur erhitzt.

Für Temperaturen bis 1450°C stand ein in der Bauart den Simon-Müller-Öfen ähnlicher PtRh-Pt - Ofen zur Verfügung. Ein großer Nachteil dieses Ofens ist sein kleiner Ofenraum. Der Ofen wurde ebenfalls mit einem Thyrotakt und einen Transformator gesteuert, als Meßfühler diente ein PtRh6-PtRh30 (E118) - Thermoelement.

Sowohl die Temperproben als auch die Proben der kinetischen Reihen wurden durch Abkühlen an der Luft abgeschreckt und anschließend bei Raumtemperatur untersucht.

4.2.2 Röntgenografische Untersuchungen

Zur Anfertigung der Routineaufnahmen standen zwei Pulverdiffraktometer vom Typ Philips PW 1050/25 bzw. PW 1050/80 zur Verfügung. Als Strahlung diente Ni-gefilterte $\text{CuK}\alpha$ - Strahlung mit einer Wellenlänge von 154.18 pm. Üblicherweise kam die Blendenkombination $1/2^\circ|0.1\text{mm}|1/2^\circ$ zum Einsatz. Bei hinreichend kristallinen Proben wurde zur Erhöhung der Auflösung auch die Kombination $1/4^\circ|0.1\text{mm}|1/4^\circ$ verwendet. Zur Abschätzung der Teilchengröße aus den Halbwertsbreiten wurden Eichaufnahmen mit einer Siliciumscheibe angefertigt.

Die Pulverproben wurden in flachen Probenträgern aus Kunststoff bzw. Aluminium mit einer hinreichend tiefen Einfräsung (s. Anhang) vermessen. Für die Untersuchung der kompakten, quaderförmigen Industrieproben wurde ein spezieller Halter aus Plexiglas angefertigt. Die Sägeproben wurden in durchbohrten Probenträgern mittels Wachstropfen in der geeigneten Lage fixiert.

Die Flächen der Reflexe wurden durch Planimetrieren der Schreiberkurven bestimmt.

Von einigen Proben wurden Guinier-Aufnahmen angefertigt. Dazu diente eine Pulverkamera nach Guinier-Johansson. Als Strahlung diente an einem Germaniumkristall monochromatisierte $\text{CuK}\alpha_1$ - Strahlung mit einer Wellenlänge von 154.0562 pm. Als Eichsubstanz wurde Siliciumpulver mit einer Gitterkonstanten (ASTM 27-1402) von 543.088 pm verwendet. Die Pulverdaten wurden mit Hilfe des Programmes 'PULVER' (40) indiziert und verfeinert.

4.2.3 Neutronenbeugungsaufnahmen

Die Neutronenbeugungsaufnahmen konnten am Institut 'Laue-Langevin' in Grenoble sowie am 'Hahn-Meitner'-Institut in Berlin durchgeführt werden. In beiden Fällen wurde eine baugleiche Pulverkamera in Debye-Scherrer-Geometrie verwendet (Bezeichnung D1B in Grenoble). Die verwendete Primärstrahlung wurde in beiden Fällen durch Streuung an der (002) - Ebene eines Graphit-Monochromators erzeugt. Die Wellenlängen und Nullpunktverschiebungen wurden mittels Al_2O_3 -Eichproben und eines kleinen Rechenprogramms bestimmt (s. Anhang). Die Intensität der gebeugten Strahlung wurde mittels eines Multicounters gemessen. Dieser bestand aus 400 Meßzellen mit $^3\text{He}/\text{Xe}$ als Füllung und erfaßte gleichzeitig einen Winkelbereich von 80° in 2θ bei einer Auflösung von 0.2° .

Die kristallografischen Daten der Eichsubstanz ergaben sich als Mittelwerte aus mehreren unabhängigen Guinier-Aufnahmen zu

a, b	=	475.87	(10)	pm
c	=	1299.04	(28)	pm
α, β	=	90.0°		
γ	=	120.0°		

Daraus wurden die folgenden Wellenlängen bestimmt:

Grenoble - kinetische Reihen $720^\circ, 780^\circ\text{C}$

Wellenlänge	251.273	pm
Nullpunktverschiebung	0.183°	2θ

Berlin - Industrieproben

Wellenlänge	239.646	pm
Nullpunktverschiebung	0.177°	2θ

Berlin - Temperproben

Wellenlänge	239.012	pm
Nullpunktverschiebung	0.0°	2θ

Als Probenbehälter dienten Vanadiumröhrchen mit einem Innendurchmesser von 8 mm . Die Industrieproben wurden in einem speziell angefertigten Halter vermessen, der eine genaue Justierung im Strahlengang erlaubte.

Zur Auswertung der Pulveraufnahmen der Industrieproben sowie der Temperproben diente die Young-Version des Rietveld-Programms (41).

Für die Reflexanalyse wurde ein selbstentwickeltes Programm verwendet, das im Abschnitt 6.2.2 näher beschrieben wird. Der Verfeinerungsteil des Programms beruht auf einer fertigen Routine, die mir von Mitarbeitern des Arbeitskreises von Prof.Dr.G. Binsch zur Verfügung gestellt wurde.

Die Rechnungen wurden an den CYBER - Rechenanlagen des 'Leibnitz'-Rechenzentrums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften durchgeführt.

4.3 Analysen

Im Fall einer Calciumdotierung besteht bei der Reinigung des Hydroxidniederschlags die Gefahr, daß ein Teil der Dotierung ausgewaschen wird. Da zur Fällung Alkalihydroxide verwendet wurden, ergibt sich weiterhin die Möglichkeit, daß nicht flüchtige Verunreinigungen im Niederschlag eingeschlossen oder adsorbiert werden. Aus diesem Grund wurden an ausgewählten Proben Analysen im Bezug auf den Calciumgehalt sowie des zur Fällung verwendeten Alkalimetalls durchgeführt.

Die Analysen wurden am Institut 'Fresenius' in Taunusstein ausgeführt. Um sämtliches Wasser zu entfernen, wurden die Proben 24h bei 950°C geglüht. Die Ergebnisse der Analysen sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt sowie in der Abb. 8 grafisch dargestellt.

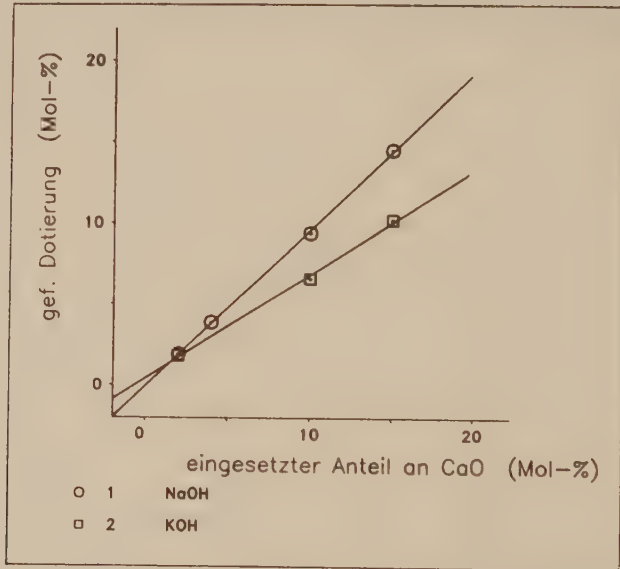
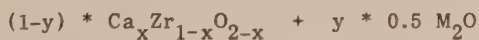


Abb. 8: Calciumgehalt der Proben laut Analyse im Vergleich zur eingesetzten Menge.

Tabelle 2: Analysenergebnisse

$x_{\text{vorg.}}$	Gew.-%	$x_{\text{exp.}}$	M	Gew.-%	y
LiOH					
-	-	-	Li	0.010	
-	-	-	Li	0.013	
KOH					
-	-	-	K	0.043	
0.02	0.60	0.018	K	0.038	
0.10	2.23	0.066	K	0.008	
0.15	3.52	0.102	K	0.009	
NaOH					
-	-	-	Na	0.180	0.01
0.02	0.61	0.019	Na	0.99	0.05
0.04 *	1.23	0.038	Na	1.48	0.07
0.04 *	1.27	0.039	Na	1.20	0.06
0.10	3.22	0.094	Na	0.19	0.01
0.15	5.10	0.145	Na	0.12	0.006

Die Angaben x und y beziehen sich auf die folgende Formel



* Diese beiden Analysen beziehen sich auf die Ausgangssubstanzen für die mittels Neutronenbeugung untersuchten kinetischen Reihen

- Calciumgehalt

Wie sowohl der Tabelle als auch der Grafik zu entnehmen ist, ergibt sich zwischen der eingesetzten Dotierung (x_{vorg}) und der gefundenen Calciumkonzentration (x_{exp}) ein nahezu linearer Verlauf. Bei der Berechnung der Ausgleichsgeraden ergaben sich die folgenden Werte:

NaOH - gefällt

Steig. =	0.957	(12)	Achs. =	-0.04	(11)
Korr. =	0.99984				

KOH - gefällt

Steig. =	0.640	(33)	Achs. =	0.45	(34)
Korr. =	0.99868				

Für die aus NaOH gefällten Proben beträgt der gefundene Calciumgehalt im Mittel 96 % der eingesetzten Menge. Die Ausgleichsgerade zeigt eine hohe Korrelation von 0.9998. Die geringe Diskrepanz von 4 % könnte z.B. durch geringe Calciumverluste beim Auswaschen des Niederschlags verursacht worden sein. Insgesamt sind die Verhältnisse für die NaOH-gefällten Proben äußerst zufriedenstellend. Es kann davon ausgegangen werden, daß eine Interpolation des Calciumgehaltes für nicht analysierte Proben mit der berechneten Ausgleichsgeraden sinnvolle Werte ergibt.

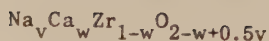
Im Fall der KOH-gefällten Proben ergibt sich ein ähnliches Bild. Man erhält wiederum einen linearen Zusammenhang. Der Calciumgehalt beträgt nach den Analysen aber nur 64% der eingesetzten Menge. Zudem läuft die Ausgleichsgerade nicht durch den Nullpunkt und sollte deshalb bei 1.8 Mol-% CaO abknicken. Im Gegensatz zur NaOH wurde die KOH nicht im Überschuß eingesetzt. Dies bedingte bei höheren Calciumkonzentrationen eine unvollständige Fällung und damit eine geringere Dotierung. Da sich aber trotzdem ein hinreichend linearer Zusammenhang zwischen eingesetzter und gefundener Menge an Ca^{2+} ergibt, wurden auch hier Calciumkonzen-

trationen für nicht analysierte Proben mit einem eingesetzten Calciumgehalt größer 2 Mol-% CaO über die Ausgleichsgerade interpoliert.

- Alkalimetallgehalt

Im Bezug auf den Gehalt an Alkalimetall ergaben sich für Lithium und Kalium nur sehr geringe Werte unter 0.05 Gew.-%. Bei den Li-gefällten Proben kann kein nennenswerter Unterschied zwischen einer aus konzentrierter sowie aus verdünnter Lauge gewonnenen Probe festgestellt werden. Offenbar wurde das Li^+ beim Auswaschen des Niederschlags praktisch vollständig entfernt. Die aus KOH gefällten Proben weisen ebenfalls einen sehr geringen Alkalimetallgehalt auf, der mit zunehmender Calciumdotierung noch weiter abzunehmen scheint. Ob dies Zufall ist oder ob K^+ -Ionen bei Anwesenheit von Ca^{2+} -Ionen noch schlechter gebunden werden, kann aus den wenigen Werten nicht entschieden werden.

Die NaOH-gefällten Proben weisen allgemein einen wesentlich höheren Natriumgehalt auf. Die größten Werte - bei den Proben mit einem Calciumgehalt von 3.9 Mol-% CaO - betragen hier 1.2 und 1.5 Gew.-% Na^+ . Aus diesem Grund wurde für die NaOH-gefällten Proben auch der Natriumgehalt entsprechend der in Tabelle 2 aufgeführten Formel berechnet. Es fällt auf, daß der Na^+ -Gehalt beim Übergang von den nicht dotierten zu den calciumdotierten Proben sprunghaft ansteigt. Nach dem Durchlaufen eines Maximums bei einem Calciumgehalt von 3.9 Mol-% CaO nimmt der Na^+ -Gehalt mit zunehmendem Calciumgehalt wieder ab. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß Na^+ bei Vorliegen einer geringen Calciumkonzentration mit eingeschleppt wird, bei höherer Dotierung aber vom Calcium wieder verdrängt wird. Diese Annahme würde implizieren, daß das Na^+ -Ion ebenso wie das Ca^{2+} im Sinn einer Verbindungsbildung in das Gitter mit eingebaut wird. Um diese Möglichkeit zu überprüfen, werden in der folgenden Tabelle die ermittelten Zusammensetzungen auf eine einzige Formel entsprechend einer festen Lösung bezogen.



$$\begin{aligned} v &= y / (1-y) \\ w &= x \end{aligned}$$

w	1-w	v	1+v	2-w	2-w + 0.5*v
0.0	1.0	0.010	1.010	2.0	2.005
0.019	0.981	0.053	1.053	1.981	2.007
0.038	0.962	0.075	1.075	1.962	2.000
0.039	0.961	0.064	1.064	1.961	1.993
0.094	0.906	0.010	1.010	1.906	1.911
0.145	0.855	0.006	1.006	1.855	1.858

Die obige Formel beruht auf der Vorstellung, daß zum einen Zr^{4+} durch Ca^{2+} substituiert werden kann, wobei durch die halbierte Wertigkeit pro Calciumion eine Sauerstoffleerstelle im Gitter entstehen muß. Ein analoger Einbau des Na^+ würde für jeweils zwei Natriumionen sogar drei Sauerstoffleerstellen bedingen. Dies erscheint unwahrscheinlich. Stattdessen wird angenommen, daß sich das Na^+ auf Zwischengitterplätzen befindet und dabei die geringere Wertigkeit des Ca^{2+} ausgleicht. Damit würde die durch die Calciumdotierung bedingte Anzahl 'w' an Sauerstoffleerstellen um die Hälfte der Anzahl 'v' an auf Zwischengitterplätzen befindlichen Na^+ -Ionen vermindert. Damit ließe sich die Beobachtung erklären, daß die Sauerstoffbilanz für die gering dotierten Proben annähernd konstant bei einem Wert von 2.0 bleibt. Dies entspräche einem vollständigen Ausgleich der geringeren Wertigkeit des Ca^{2+} durch den Einbau der doppelten Anzahl an Na^+ . 1 $\text{Ca}^{2+}_{\text{Gitter}}$ + 2 $\text{Na}^+_{\text{Zwi.-gitter}}$ entsprächen 1 $\text{Zr}^{4+}_{\text{Gitter}}$.

Für die hochdotierten Proben, die nur einen verschwindend geringen Gehalt an Natrium besitzen, ergeben sich die Sauerstoffbilanzen ausschließlich in Abhängigkeit der Calciumkonzentration, entsprechend den damit verbundenen Sauerstoffleerstellen, zu 2-w. Dies könnte damit erklärt werden, daß die durch den Einbau der Na^+ -Ionen auf Zwischengitterplätzen verursachten Verzerrungen des Gitters bei Überschreiten einer bestimmten Ca^{2+} -Konzentration einen weiteren Ausgleich der geringeren Wertigkeit des Ca^{2+} verhindern und dann die Natrium-freie Verbindung gebildet wird.

Betrachtet man die Ionenradien nach Shannon und Previt (42), so ergibt sich das folgende Bild:

	KZ = 6	KZ = 7	KZ = 8	
Zr^{4+}		78	84	pm
Ca^{2+}	100	107	112	pm
Li^+	74			pm
Na^+	102	113	116	pm
K^+	138	146	151	pm

Damit läßt sich der geringe Gehalt an Lithium und Kalium erklären. Während das kleine Li^+ geringere Koordinationszahlen bevorzugt, ist das K^+ bereits viel zu groß für einen Einbau in das ZrO_2 -Gitter unter Beibehalt der Struktur. Das Na^+ hingegen, das auch in größeren Konzentrationen gefunden wurde, ähnelt sehr stark dem Ca^{2+} , das bekanntermaßen als Dotierungsmittel Verwendung findet. Im Rahmen der oben ausgeführten Überlegung sollte das Na^+ allerdings auf Zwischengitterplätzen eingebaut werden. Im Flußspatgitter des kubischen Zirkondioxids finden sich nun Zwischengitterplätze, deren Umgebung prinzipiell identisch mit den besetzten Kationenplätzen ist. Stellt man sich das kubische Gitter als eine kubisch primitive Packung von O^{2-} -Ionen vor, wobei die Hälfte der gebildeten Würfel

geordnet von Zr^{4+} -Ionen, bzw. Ca^{2+} -Ionen, besetzt wird, so bleibt die andere Hälfte als mögliche Zwischengitterplätze übrig. Im Bezug auf den Einbau der Fremdionen bleibt allerdings folgendes zu berücksichtigen. Der Einbau des Ca^{2+} erfolgt unter Substitution des Zr^{4+} auf regulären Kationenplätzen; durch die mit entstehenden Sauerstoffleerstellen kann der Größenunterschied zwischen Zr^{4+} und Ca^{2+} durch eine geringfügige Verschiebung der benachbarten Ionen ausgeglichen werden. Erfolgt der postulierte Einbau der Na^+ -Ionen in der anderen Hälfte der Sauerstoffwürfel - Zwischen-gitterplätzen - so wird die Entstehung der Sauerstoffleerstellen verhindert und damit die Flexibilität des Gitters im Bezug auf den Ausgleich der größeren Fremdionen drastisch heruntergesetzt. Damit sollte die Bildung dieses Verbindungstyps nur für geringe Konzentrationen an Ca^{2+} sowie Na^+ möglich sein, was auch beobachtet wird.

Zudem muß noch beachtet werden, daß der Einbau der Fremdionen primär in die lockere Struktur des gefällten Niederschlags bzw. amorphen ZrO_2 erfolgt. Diese Struktur ist bezüglich ihrer Nahordnung bereits von der Koordination des tetragonalen bzw. kubischen ZrO_2 geprägt (43). Die fehlende Fernordnung sollte den Einbau von Fremdionen anderer Größe im Vergleich zur kristallinen Struktur wesentlich erleichtern. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, daß die in der Analyse festgestellte Zusammensetzung auf eine Verbindungsbildung innerhalb des amorphen ZrO_2 zurückzuführen ist. Im Zuge der Kristallisation beim Glühen könnte das Na^+ dann aus dem entstehenden Gitter ausgeschieden werden, um sich z.B. als Na_2O an den Kristallitoberflächen abzuscheiden. Dies würde die Beobachtung erklären, daß die NaOH -gefällten Proben von den anderen Proben deutlich abweichende Eigenschaften zeigen. Die geglühten Niederschläge setzen dem Zermahlen im Mörser einen wesentlich höheren Widerstand entgegen und backen beim Glühen bei hohen Temperaturen an der Oberfläche der Tiegel fest. Dies könnte durch ein Verkleben des Pulvers durch an der Oberfläche der Körnchen abgeschiedenes Natriumoxid verursacht werden.

5 Kristallisation und Umwandlung der metastabilen Phasengemische

5.1 Untersuchungen an undotiertem Zirkondioxid

Ziel der Arbeit war es unter anderem, den Einfluß der Calciumdotierung auf die Bildung und den Zerfall der metastabilen Phasen zu untersuchen. Die Ausgangsprodukte wurden durch Kopräzipitation von Calciumhydroxid und Zirkonoxidhydrat hergestellt. Calciumhydroxid läßt sich im Gegensatz zu Zirkonoxidhydrat mit konz. Ammoniak nicht quantitativ fällen. Deshalb können bei Vorliegen einer Calciumdotierung nur Alkalilaugen verwendet werden. Damit ergibt sich ein zusätzliches Problem. Während bei der Fällung eingeschlossene NH_4^+ -Ionen beim Tempern der Proben als gasförmiges NH_3 entweichen können, ist dies bei Alkalihydroxiden nicht möglich. Zudem ist bekannt, daß frisch gefälltes Zirkonoxidhydrat eine hohe Oberflächenaktivität besitzt. Deshalb muß die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, daß ein Teil der Lauge an der Oberfläche adsorbiert wird.

Die Reinigung des Niederschlags führt auf Grund der gelartigen Konsistenz zu einem langwierigen Waschprozeß. In dessen Verlauf können zwar bald keine Chloridionen mehr nachgewiesen werden, der pH-Wert sinkt aber bei im Überschuß eingesetzter Lauge nur langsam ab. Wie die Analysen zeigen, ergibt sich im Fall der Verwendung von NaOH als Lauge eine merkliche Verunreinigung der Proben mit Na^+ -Ionen. Da die Möglichkeit gegeben ist, daß diese Na^+ -Ionen in das Gitter des Zirkondioxids eingebaut werden könnten, kann eine Beeinflussung der Phasenzusammensetzung der entstehenden metastabilen Phasengemische nicht ausgeschlossen werden.

In der Literatur finden sich bezüglich des Zusammenhangs zwischen zur Fällung verwendeter Lauge und Phasenzusammensetzung bereits mehrere Untersuchungen, die aber kein einheit-

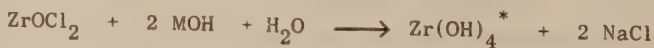
liches Bild ergeben. Deshalb wurden zur Überprüfung dieser möglichen Abhängigkeit im Rahmen der vorliegenden Arbeit entsprechende Versuche unter Variation des Alkalimetalls durchgeführt. Um eine Überlagerung der Einflüsse von Dotierung und Lauge zu vermeiden, wurden diese Versuche an undotierten Proben durchgeführt. Diese wurden analog zu den dotierten Substanzen hergestellt.

Unter den hier vorliegenden Bedingungen bilden sich auch ohne Calciumdotierung metastabile Phasen anstelle der eigentlich stabilen monoklinen Phase, wenn die Präzipitate bei Temperaturen unterhalb 500°C getempert werden. In der Literatur wird zumeist davon ausgegangen, daß es sich hier ausschließlich um ein metastabiles Auftreten der tetragonalen Phase handelt. Wie vor allem die Neutronenbeugungsaufnahmen zeigen, ist diese Annahme aber - zumindest bei Voraussetzung der heute akzeptierten kristallografischen Beschreibung - hier nicht in jedem Fall gerechtfertigt.

5.1.1 Einfluß der Lauge auf die Kristallisation

Um ein umfassendes Bild zu erhalten, wurde alle Alkalihydroxide zur Fällung verwendet. Bis auf RbOH, das als wässrige Lösung zur Verfügung stand, lagen alle Alkalihydroxide in fester Form vor. Der exakte Gehalt an Hydroxid wurde durch Titration bestimmt. Zusätzlich wurde noch die organische Base Tetramethylammoniumhydroxid $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ verwendet. Diese sollte aufgrund ihrer Größe nur eine adsorptive Wechselwirkung mit der Oberfläche der Konglomerate eingehen und sich beim Erhitzen in gasförmige Produkte zersetzen.

Die berechneten Mengen an Alkalihydroxid wurden in den entsprechenden Volumina an dest. Wasser bei der Fällung vorgelegt. Die Berechnung erfolgte nach dem folgenden Schema:



* eigentlich $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x} \cdot y \text{ H}_2\text{O}$

Über die daraus berechneten stöchiometrischen Mengen hinaus wurde das Alkalihydroxid MOH im Überschuß eingesetzt. Dieser Überschuß bestimmt zusammen mit dem nach der Fällung vorliegenden Lösungsmittelvolumen den pH-Wert nach der Fällung und steht für eine Wechselwirkung mit dem Niederschlag zur Verfügung. Im Fall einer Calciumdotierung ist dieser Überschuß notwendig, um eine quantitative Fällung zu gewährleisten.

Um den Einfluß der Alkalikonzentration mit einzubeziehen, wurden die entsprechenden Mengen an Alkalihydroxid einmal in 20 ml sowie in 250 ml vorgelegt. Im zweiten Fall ergibt sich nach der Fällung ein pH von ca. 13.5. Bei 20 ml treten dagegen extreme Konzentrationen auf. Der Wassergehalt übersteigt nur noch wenig den sich theoretisch aus den Hydratationszahlen ergebenden Bedarf, ein sinnvoller pH-Wert kann nicht mehr angegeben werden. Dadurch sollte eine besonders starke Wechselwirkung zwischen Alkalihydroxid und der Oberfläche des Präzipitats erzwungen werden.

Um einen groben Überblick über die Intensität der Wechselwirkung zwischen überschüssiger Lauge und Niederschlag zu erhalten, wurde versucht, die nach der Fällung im Niederschlag verbliebene Menge - vor dem Waschen des Niederschlags - abzuschätzen. Zu diesem Zweck wurde nach Altern des Niederschlags abgenutscht und der pH-Wert des Filtrats durch Titration bestimmt. Bei genauer Kenntnis der eingesetzten Volumina kann daraus der Alkaligehalt der überstehenden Lösung zurückgerechnet werden. Im einfachsten Fall sollte diese Menge genau den eingesetzten Überschuß ergeben. Ist die in der überstehenden Lösung enthaltene Menge an Alkalihydroxid geringer als der berechnete Überschuß, so kann diese Differenz nur im Niederschlag enthalten sein. Die Größe dieser Differenz sollte daher eine Abschätzung der Wechselwirkung erlauben.

Da diese Vorgehensweise zahlreiche Fehlerquellen beinhaltet, stellen die erhaltenen Werte nur eine grobe Abschätzung dar. Um geringe

Schwankungen des überschüssigen Anteils an Alkalihydroxid auszugleichen, wurden die berechneten Differenzen nicht absolut betrachtet, sondern auf den Überschuß bezogen. Diese relativen Werte sind in der untenstehenden Tabelle 3 zusammengefaßt. Bei 100% ist der gesamte Überschuß im Niederschlag enthalten, bei 0% ist der gesamte Überschuß in der überstehenden Lösung verblieben. Da die Fällung als quantitativ angenommen werden kann, sollte die Menge des Niederschlags konstant sein.

Tabelle 3: Anteil des nach der Fällung im Niederschlag verbliebenen Überschusses an Alkalihydroxid - undot. Proben

Lauge	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH	Me ₄ NOH	
konz.	99	92	90	81	92	68	%
verd.	83	63	65	51	38	21	%

Im Fall der hohen Laugenkonzentration ergeben sich nur geringe Unterschiede zwischen den verschiedenen Alkalimetallen. Im Mittel befinden sich ca. 90% des Überschusses nach dem Filtrieren im Niederschlag. Für Me₄NOH ergibt sich ein deutlich geringer Wert. Im verdünnten Fall ist genügend Wasser zum Aufbau der Hydrathülle vorhanden. Dementsprechend zeigen diese Werte einen deutlichen Gang innerhalb der Gruppe. Die Menge der im Niederschlag verbliebenen Lauge nimmt vom Lithium zum Cäsium hin deutlich ab, für Me₄NOH ergibt sich wieder der geringste Wert. Beruht das Verbleiben der Hydroxide im Niederschlag auf einer Adsorption an der Oberfläche, so ergeben sich prinzipiell zwei Möglichkeiten. Einmal könnten saure Zentren an der Oberfläche deprotoniert werden und die daraus resultierenden negativen Ladungen durch die Anlagerung von Alkaliionen stabilisiert werden. Diese Wechselwirkung sollte mit einem Ionenaustauscher vergleichbar sein und daher die großen Ionen mit kleiner Hydrathülle und niedriger Hydratationsenthalpie

bevorzugt gebunden werden. Zudem steigt auch die Basenstärke im gleichen Sinn und die Deprotonierung sollte immer mehr zunehmen. Es wird aber der gegenteilige Verlauf beobachtet. Dies spricht für eine eher kovalente Wechselwirkung über Sauerstoffbrücken im Sinn einer Kondensation. Hier sollten die kleinen Lithiumionen mit hoher Ladungsdichte bevorzugt gebunden werden.

Die angenommenen Wechselwirkungen sind aber jedenfalls auf die Oberfläche der $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ -Konglomerate begrenzt. Ein Einbau in das Gefüge des Niederschlags erscheint aufgrund der starken Ladungsunterschiede zwischen den einwertigen Alkaliionen und dem Zr^{4+} nur geringfügig möglich. Dafür spricht auch die Tatsache, daß sich die gebundene Base mit der Zeit auswaschen läßt. Die Analysen der neutral gewaschenen und bei 950°C geglühten Niederschläge liefern ebenfalls keinen Hinweis auf einen ausgeprägten Einbau von Alkaliionen (vgl. 4.3) :

Analysen der bei 950°C geglühten Niederschläge

y bezogen auf die Formel $(1-y) \cdot \text{ZrO}_2 + y \cdot 1/2 \text{M}_2\text{O}$

Li verd.	0.013 Gew.-%	y = 0.0023
Li konz.	0.010 Gew.-%	y = 0.0018
Na verd.	0.180 Gew.-%	y = 0.0100
K verd.	0.043 Gew.-%	y = 0.0009

Für Natrium ergibt sich der größte Wert. Wie bereits erwähnt, besitzt Na^+ einen ähnlichen Ionenradius wie Ca^{2+} und sollte daher noch am besten in den Verband integriert werden können. Insgesamt ist die verbliebene Menge aber in jedem Fall um Größenordnungen geringer als der Gehalt des Niederschlags unmittelbar vor dem Abfiltrieren. Die Bindung muß also zu einem überwiegenden Anteil reversibel sein. Allerdings ist nicht auszuschließen, daß die Struktur der Oberfläche auch nach dem Auswaschen der Lauge noch nachhaltig von diesen Wechselwirkungen geprägt bleibt.

5.1.1.1 Röntgenografische Untersuchungen

Die bei 120°C getrockneten Niederschläge sind röntgenamorph. Diese amorphen Substanzen wurden bei verschiedenen Temperaturen gegläht. Die Entstehung der kristallinen Phase wurde über die Reflexform des 101t/111k aus Pulverdiffraktogrammen im Winkelbereich von 28 bis 32° in 2 θ verfolgt (CuK α -Strahlung, Reflexlage 30.2 bis 30.4° 2 θ). Bereits nach Glühen bei 300°C bis 350°C läßt sich bei geringem Papiervorschub eine Erhebung der Grundlinie in diesem Bereich feststellen. Bei der großen Ausdehnung dieser Erhebung kann man noch nicht von einem Reflex im eigentlichen Sinn sprechen. Diese Beugungsmuster resultieren noch aus einer Ordnung im Nahbereich und könnten nur im Sinn einer radialen Verteilungsfunktion ausgewertet werden. Als kristallin wurde im folgenden eine Substanz erst dann bezeichnet, wenn sich bei der gebräuchlichen Wahl der Aufnahmeparameter ein deutlicher Reflex vom Untergrund abhob, bzw. die Kristallitgröße nach der Scherrerformel über 5 nm lag.

Zur Abschätzung der Kristallitgröße wurde die gemessene Halbwertsbreite mittels Eichaufnahmen mit Siliciumscheiben korrigiert. Unter der Annahme, daß ohne Dotierung lediglich Teilchengrößeneffekte und keine Verspannungsanteile zu erwarten sind, wurde für alle experimentellen Profile eine Lorentzfunktion angenommen. Die korrigierte Halbwertsbreite ergibt sich dann nach Subtraktion der über die Si-Aufnahmen ermittelten Apparateverbreiterung zu

$$\beta = b_{\text{obs}} - b_{\text{Si}}$$

Die Kristallitgröße erhält man durch Einsetzen der korrigierten Halbwertsbreite in die Scherrerformel, wobei die Halbwertsbreite von ° 2 θ in rad 2 θ umgerechnet werden muß (11).

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)}$$

Die Scherrerkonstante K wird auf den Wert 1.0 festgelegt. Der Fehler infolge der Unkenntnis des zutreffenden Wertes dürfte nicht ins

Gewicht fallen, da das Ergebnis sowieso nur als grobe Abschätzung zu betrachten ist. Zudem ergeben sich bei den Neutronenbeugungsaufnahmen Hinweise auf einen Anteil an kubischer Phase sowie dem Auftreten von Verspannungseffekten. Damit wäre die Verwendung der gemessenen Halbwertsbreiten zur Teilchengrößenbestimmung nicht mehr korrekt, da die beobachteten Peaks durch die Überlagerung von kubischen und tetragonalen Reflexen gebildet würden. In der Literatur wird auf dieses Problem bislang kaum eingegangen.

Nach 70 min. Glühen bei 400°C war ein Großteil der Proben bereits vom amorphen in den kristallinen Zustand übergegangen. In der folgenden Tabelle 4 sind die über die Scherrerformel berechneten Teilchengrößen zusammengefaßt.

Tabelle 4: röntgenografisch bestimmte Kristallitgrößen
undotiertes Zirkondioxid; 70min bei 400°C geglüht

	verdünnte Lauge	konz. Lauge
	L (nm)	L (nm)
LiOH	10.3	< 5 nicht krist.
NaOH	14.2	14.2
KOH	15.6	< 5 nicht krist.
RbOH	< 5 nicht krist.	< 5 nicht krist.
CsOH	< 5 nicht krist.	17.4
Me ₄ NOH	12.6	15.7

Die aus NaOH und Me₄NOH gefällten Proben sind in jedem Fall kristallin, die aus RbOH gefällten Substanzen in beiden Fällen nicht. Darüberhinaus lassen sich keine Regelmäßigkeiten erkennen. Die

Lage der Reflexe schwankt um den Wert $2\theta = 30.4^\circ$, entsprechend einem d-Wert von 294 pm. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem 101-Reflex von tetragonalem Zirkondioxid, bzw. mit dem 111-Reflex von undotiertem kubischen Zirkondioxid mit einer a-Achse von 509 pm (44).

Zwei weitere undotierte Proben konnten in Berlin mittels Neutronenbeugung untersucht werden. Von diesen Proben wurden Guinier-Aufnahmen angefertigt. Auch hier deutet sich die Anwesenheit von kubischer und tetragonaler Phase nebeneinander an. Da die Zuordnung der Reflexe nicht ganz willkürfrei durchgeführt werden kann, sind die Gitterkonstanten nur als grobe Näherung zu betrachten. Mehr Aussagekraft besitzen dagegen die Profilanalysen der Neutronenbeugungsaufnahmen, die im nächsten Abschnitt behandelt werden. Die beobachteten Linienlagen der Guinier-Aufnahmen sind zusammen mit den Indizierungen in den Tabellen 5 und 6 aufgeführt.

Tabelle 5: Guinier-Aufnahme von undotiertem Zirkondioxid
Fällung aus NaOH ; 17 h bei 400°C getempert
Wassergehalt 4.7 Gew.-%

d_{obs} (pm)		tetragonale Phase		kubische Phase	
		hkl	d_{ber} (pm)	hkl	d_{ber} (pm)
295.38	vs	101	297.88 [*]	111	295.43
254.99	m	110	255.02		
		112	183.49		
180.92	m			220	180.92
		200	180.33		
154.13	m	211	154.26		
147.58	w	202	148.94 [*]	222	147.72 [*]
127.47	vw	220	127.51		
117.28	w	301	117.22		
114.05	vw	310	114.05		

* nicht zur Berechnung der Achsen verwendet

Kubische Phase $a = 511.71 \text{ pm}$

Tetragonale Phase $a = 360.65 \text{ pm}$

$c = 528.40 \text{ pm}$

$c/a' = 1.036$

$a' = a \cdot \sqrt{2}$

Tabelle 6: Guinier-Aufnahme von undotiertem Zirkondioxid
Fällung aus KOH ; 70 min bei 400°C getempert
Wassergehalt 9.3 Gew.-%

d _{obs} (pm)		tetragonale Phase		kubische Phase	
		hkl	d _{ber} (pm)	hkl	d _{ber} (pm)
295.96	vs	101	296.07 [*]	111	296.12
259.38	w	002	259.22		
255.10	w	110	255.02		
		112	181.79 [*]		
181.35	s			220	181.34
		200	180.33 [*]		
155.80	w	103	155.85		
154.02	m	211	154.01		
148.09	vw	202	148.03		
127.49	vw	220	127.51		
117.70	w			331	117.67
		301	117.11 [*]		

* nicht zur Berechnung der Achsen verwendet

Kubische Phase a = 512.89 pm

Tetragonale Phase a = 360.66 pm
 c = 518.44 pm
 c/a' = 1.016 a' = a * $\sqrt{2}$

5.1.1.2 Neutronenbeugungsuntersuchungen - Profilanalyse

Von den zwei in Tabelle 5 und 6 beschriebenen, undotierten Proben konnten am 'Hahn-Meitner'-Institut in Berlin Neutronenbeugungsaufnahmen angefertigt werden. Die daraus erhaltenen Pulverprofile wurden mit der Young-Version des Rietveld-Programmes zur Pulverprofilanalyse (41) ausgewertet. In diesem Zusammenhang erwies es sich als sehr wertvoll, daß diese Version ein Gemisch von zwei Phasen nebeneinander zu analysieren vermag. Damit war es möglich, auf die Anwesenheit eines Zweiphasensystems nachzuprüfen, was sich im Fall der NaOH-gefällten Probe als sinnvoll herausstellte.

Im folgenden soll kurz das Prinzip der Profilverfeinerung von Pulverdiffraktogrammen erläutert werden. Der Unterschied zwischen Röntgen- und Neutronenbeugung ist hierbei nicht wesentlich. Er beschränkt sich auf die Anwendung verschiedener Streufunktionen der Atome sowie das Auftreten von Polarisierungseffekten im Fall der Röntgenbeugung.

Ziel der Profilverfeinerung von Pulveraufnahmen ist ebenso wie bei der Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen die Aufklärung der Positionen der Atome in der Elementarzelle. Hierfür ist die genaue Kenntnis der Intensitäten der auftretenden Reflexe nötig. Im Fall der Einkristalluntersuchung ist dieses Problem dadurch erleichtert, daß - zumindest bei nicht zu großen Gitterkonstanten - alle Reflexe voneinander separiert auftreten und damit deren Intensitäten experimentell zugänglich sind. Im Fall einer Pulverprobe, die sich aus einer Vielzahl von Kristallen zusammensetzt, ist diese Separierung nicht mehr gegeben. Dadurch fallen die Reflexe von symmetrieverknüpften Netzebenenscharen identisch aufeinander. Außerdem treten infolge der geringeren räumlichen Auflösung häufiger Überlappungen zwischen benachbarten Peaks auf. Dies führt insgesamt dazu, daß aus der experimentell ermittelten Intensitätsverteilung in Abhängigkeit vom Streuwinkel nicht mehr eindeutig

auf die Intensität der zugrunde liegenden, einzelnen Reflexe geschlossen werden kann. Aus diesem Grund stehen für eine Verfeinerungsprozedur zur Bestimmung der kristallografischen Parameter in den meisten Fällen nicht die integralen Intensitäten - Peakflächen der Reflexe - als experimentelle Größen zur Verfügung, sondern nur das Profil des Pulverdiffraktogramms. Dieses wird experimentell in einem Raster von Meßpunkten aufgezeichnet. Ziel der Verfeinerung ist es nun in diesem Fall, eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen dem beobachteten Pulverdiffraktogramm und der berechneten Intensitätsverteilung zu erreichen. Hierzu ist es nötig, die berechnete Intensität in Form einer mathematischen Funktion um den aus den Gitterkonstanten berechneten Schwerpunkt der Reflexe zu verteilen. Der Graph dieser Funktion sollte daher möglichst ähnlich der beobachteten Peakform sein. Da diese von einer Vielzahl von Parametern beeinflußt werden kann, stehen im Programm mehrere Profilkfunktionen zur Auswahl.

Im wesentlichen wurde diese Strategie von Rietveld (45) entwickelt. Inzwischen existiert eine Vielzahl von modifizierten und verbesserten Versionen seines ursprünglichen Verfeinerungsprogramms. Allen gemein ist dabei im Bezug auf die Verfeinerung der kristallografischen Parameter der Gauß'-sche Ansatz. Dieser leitet die Optimierung der Parameter von der Forderung nach einer Minimierung der Summe über die quadratischen Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Intensitäten ab. Die Beiträge der einzelnen Meßpunkte werden dabei noch mit einem Faktor gewichtet, der sich aus statistischen Überlegungen als Reziprokes der Varianz der einzelnen Meßpunkte ergibt. Damit erhält man für die Fehlerquadratsumme den folgenden Ausdruck

$$\begin{aligned} \text{FQS} &= \sum w_i * (y_{\text{obs}_i} - y_{\text{calc}_i})^2 \\ w_i &= 1/y_{\text{obs}_i} \end{aligned}$$

Die Meßpunkte sind hier also nicht die Intensitäten von Reflexen, sondern die in einem Raster gemessenen Intensitäten des Pulverdiffraktogramms.

Der Informationsverlust beim Übergang von Einkristallen zu Pulverproben verhindert in den meisten Fällen eine Bestimmung des Raumgruppentyps aus den Pulveraufnahmen. Oft ist dieser aber z.B. über Isotypiebeziehungen bekannt. In diesen Fällen liefert die Pulverprofilanalyse den Einkristalluntersuchungen nahezu gleichwertige Ergebnisse, wie zahlreiche Vergleiche in der Literatur belegen. Auf diese Weise konnte bereits eine große Anzahl an Strukturen von Verbindungen aufgeklärt werden, die nur als Pulver zugänglich waren, siehe z.B. die Zusammenfassung von Cheetham und Taylor (46). Auf weitere Einzelheiten soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden, eine umfangreiche Diskussion ist z.B. in der Reihe 'Advances in X-Ray Analysis' (47) zu finden.

Die hier mittels Neutronenbeugung untersuchten Proben waren undotiert. Daher sollten sie größtenteils in Form der tetragonalen Phase vorliegen. Bei der Verfeinerung der Parameter der tetragonalen Phase steht man einem prinzipiellen Problem gegenüber. Verlässliche kristallografische Daten für phasenreines tetragonales Zirkondioxid bei Raumtemperatur sind in der Literatur kaum zu finden. Die Untersuchungen wurden entweder an dotierten Proben oder bei hohen Temperaturen vorgenommen. Die Gitterkonstanten für die undotierte Phase bei Raumtemperatur sind dann über anisotrope Ausdehnungskoeffizienten oder durch Extrapolation auf 0% Dotierung berechnet und dementsprechend unsicher. Eine etwaige Korrektur des z-Parameters der Sauerstoffposition kann überhaupt nicht ermittelt werden.

Bei der Untersuchung von undotierten, metastabilen tetragonalen Phasen ist aufgrund der Teilchengrößeneffekte die Anwesenheit von kubischer Phase nur schwer nachzuprüfen. In der Literatur wird meist von der Phasenreinheit der tetragonalen Phase ausgegangen. Da diese Annahme nicht immer gerechtfertigt ist - wie sich bei der

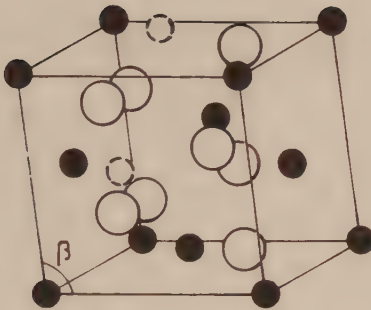
Untersuchung der NaOH-gefällten Proben herausstellte - muß auch hier mit verfälschten Werten gerechnet werden.

Diese Problematik wird dadurch erschwert, daß sich die Strukturen der tetragonalen und der kubischen Phase nur geringfügig voneinander unterscheiden. Dies wird besonders deutlich, wenn man die tetragonale Phase in einer kristallografisch nicht korrekten flächenzentrierten Zelle aufstellt. Dies ist in der folgenden Abb. 9 verdeutlicht; die korrekte tetragonale Zelle ist mit der gestrichelten Linie angedeutet. In der Tabelle 7 sind die kristallografischen Daten der drei Modifikationen zusammengestellt.

Die tetragonale Elementarzelle kann man sich somit als eine geringfügig in c-Richtung gestreckte kubische Zelle vorstellen. Durch die sehr ähnlichen Gitterkonstanten liegen die Reflexe der beiden Phasen bereits bei undotiertem Zirkondioxid sehr nahe nebeneinander, bei dotierten Proben können diese Unterschiede noch geringer werden. Bei Vorliegen eines Zweiphasengemisches können die überlagerten Peaks daher nur bei sehr gut kristallinen Proben in die einzelnen Beiträge separiert werden.

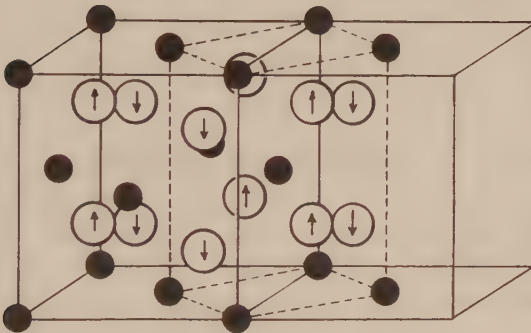
Die veränderten Intensitäten der Reflexe der tetragonalen Phase beruhen im wesentlichen auf der Veränderung der Sauerstoffpositionen (vgl. Abb. 1). Daraus ergibt sich bei der Durchführung von Profilanalysen an Gemischen aus tetragonaler und kubischer Phase eine Korrelation zwischen den Phasenanteilen und dem $z(O)$ -Parameter des Sauerstoffs in der tetragonalen Phase. Eine größere Abweichung von $z(O)$ vom Wert 0.5 für die tetragonale Phase kann durch eine Erhöhung des kubischen Anteils - $z(O)$ ist hier aus Symmetriegründen immer exakt 0.5 - ausgeglichen werden. Diese Korrelation nimmt erst deutlich ab, wenn bei hinreichender Kristallinität der Substanzen Schultern erkennbar werden.

Die hier vorliegenden Proben zeigen aufgrund der niedrigen Herstellungstemperaturen eine ausgeprägte Reflexverbreiterung infolge der geringen Teilchengröße. Eine knapp bemessene Meßzeit führte zusammen mit dem hohen Wassergehalt zu etwas verrauschten



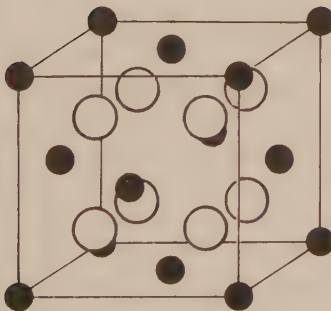
monokline Phase

die gestrichelten Kationen
liegen außerhalb der Elementar-
tarzelle



**tetragonale
Phase**

die gestrichelte
Elementarzelle
entspricht der
Aufstellung im
Raumgruppentyp
 $P4_2/nmc$



kubische Phase



Abb. 9: Zur Struktur der verschiedenen Modifikationen von undotiertem Zirkondioxid

Zur Veranschaulichung der vorhandenen Beziehungen wurde von der allgemein üblichen Darstellungsweise der Elementarzellen teilweise abgewichen

Tabelle 7: Kristallografische Daten der verschiedenen Modifikationen von undotiertem Zirkondioxid

- Kubische Phase (56)

$$a = 509 \text{ pm}$$

$$Z = 4$$

Raumgruppe $Fm\bar{3}m$

Zr	0	0	0
O	0.25	0.25	0.25

- tetragonale Phase - flächenzentrierte Aufstellung

$$a' = 509 \text{ pm}$$

$$c' = 520 \text{ pm}$$

Raumgruppe - $Z = 4$

Zr	0	0	0
O	0.25	0.25	$0.25 - \epsilon$

- tetragonale Phase - korrekte Aufstellung (18)

$$a = 360 \text{ pm}$$

$$c = 520 \text{ pm}$$

Raumgruppe $P 4_2/nmc$ $Z = 2$

Zr	0.75	0.25	0.75
O	0.25	0.25	$0.50 - \epsilon$

Zusammenhang:

$$a' = a \cdot \sqrt{2}$$

$$c' = c$$

$$\epsilon \approx 0.055$$

- monokline Phase (13)

a	=	516.9 pm
b	=	523.2 pm
c	=	534.1 pm
β	=	99°15'

Raumgruppe $P2_1/c$		Z = 4	
Zr	0.276	0.041	0.208
O ₁	0.070	0.336	0.341
O ₂	0.442	0.755	0.479

Diffraktogrammen mit relativ hohem Untergrund. Deshalb mußten hier zur Verfeinerung einige Einschränkungen getroffen werden. Trotzdem läßt sich aber das Auftreten eines Zweiphasengemisches für den Fall der NaOH-gefällten Probe eindeutig belegen.

Infolge des geringen Winkelbereiches von 40° in Θ und der großen Wellenlänge von 239 pm ergeben sich bei den hochsymmetrischen Strukturen nur wenige Reflexe. Da diese zudem durch die Überlappung von Peaks zweier Phasen gebildet sein könnten, erschien die Freigabe der isotropen Temperaturfaktoren B nicht sinnvoll. Sie wurden deshalb in einem groben Raster abgeschätzt und während der Verfeinerungen auf den Werten $B(\text{Zr}) = 0.5 \times 10^4 \text{ pm}^2$ sowie $B(\text{O}) = 1.0 \times 10^4 \text{ pm}^2$ festgehalten.

Aufgrund des geringen Anteils an kubischer Phase im Fall der KOH-gefällten Probe, sowie der extremen Reflexverbreiterung, mußten die Halbwertsbreitenparameter für die beiden Phasen gemeinsam verfeinert werden.

Um die schon erwähnte Korrelation zwischen Phasenverhältnis und $z(0)$ -Parameter der tetragonalen Phase abschätzen zu können, wurden für beide Pulveraufnahmen jeweils drei Profilanalysen unter drei verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Unter Annahme eines Zweiphasengemisches wurde im ersten Fall $z(0)$ festgehalten, im zweiten Fall freigegeben. Zusätzlich wurde noch eine Beschreibung mit der tetragonalen Phase alleine versucht, wobei $z(0)$ ebenfalls wieder freigegeben wurde. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 8 und 9 aufgeführt. In den Abb. 10 bis 13 sind für jeweils den ersten und dritten Fall die gemessenen und berechneten Profile sowie die Differenzkurven abgebildet. Die exakten Linienlagen der Reflexe sind oberhalb der Abszisse durch senkrechte Linien markiert.

Im folgenden sollen die in den Tabellen 8 und 9 auftretenden Größen genauer erläutert werden.

Die Größe 'eta' beschreibt das Verhältnis von Gauß- und Lorentzanteil in der als Profilkfunktion verwendeten 'Pseudo-Voigt'-Funktion entsprechend (s.a. Anhang)

$$\text{Profilkfunktion} = (1 - \text{eta}) * \text{Gauß} + \text{eta} * \text{Lorentz}$$

Die Güte der Übereinstimmung wird mit Hilfe der R-Werte abgeschätzt. R-Werte geben das Residual an, d.h. die verbliebene Unstimmigkeit zwischen berechneten und beobachteten Meßpunkten. Dazu werden die Unterschiede aufsummiert und auf die Summe der beobachteten Werte normiert. Demzufolge sollte der R-Wert möglichst kleine Zahlenwerte annehmen. Stehen mehrere Modelle zur Auswahl, so sollte bei gleicher Anzahl an Parametern das Modell mit dem kleinsten R-Wert der Realität am nächsten kommen. Dabei muß allerdings darauf geachtet werden, daß die erhaltenen Parameterwerte physikalisch bzw. chemisch sinnvolle Größenordnungen annehmen. Bei Modellen mit unterschiedlicher Anzahl an Parametern - Freiheitsgraden - müssen statistische Betrachtungen angestellt werden, um das wahrscheinlichste Modell zu bestimmen (48).

Tabelle 8: Pulverprofilanalyse der NB-Aufnahme von undot. ZrO_2
KOH - gefällt, 70 min bei 400°C getempert

	K + T, z(O)				T z(O) frei		
	fest		frei				
a _{kub}	512.0	(7)	512.6	(3)			pm
scale	8.5	(1.7)	18.4	(3.9)			
a _{tetra}	360.8	(2)	360.5	(2)	360.4	(2)	pm
a' _{tetra}	510.2		509.8		509.7		pm
c _{tetra}	519.2	(3)	520.2	(5)	517.7	(4)	pm
c/a'	1.018		1.020		1.016		
z(O)	0.445	-	0.434	(5)	0.449	(1)	
scale	178	(8)	141	(15)	214	(3)	
B(Zr)	0.5	-	0.5	-	0.5	-	
B(O)	1.0	-	1.0	-	1.0	-	
eta	1.0	-	1.0	-	1.0	-	
R-Bragg							
K	0.25		0.19		-		%
T	0.27		0.25		0.27		%
R _{qw}	3.74		3.69		3.72		%
v _k	16		34		-		% k.Ph.

Tabelle 9: Pulverprofilanalyse der NB-Aufnahme von undot. ZrO_2
NaOH - gefällt, 17 h bei 400°C getempert

	K + T , z(O)				T, z(O) frei		
	fest		frei				
a _{kub}	511.3	(1)	511.4	(1)	-		pm
scale	17.5	(1)	27.0	(2)	-		
a _{tetra}	360.4	(1)	360.6	(2)	360.1	(1)	pm
a' _{tetra}	509.7		510.0		509.3		pm
c _{tetra}	519.7	(4)	521.2	(4)	515.8	(4)	pm
c/a'	1.020		1.022		1.013		
z(O)	0.445	-	0.430	(3)	0.456	(1)	
scale	158	(5)	124	(6)	233	(2)	
B(Zr)	0.5	-	0.5	-	0.5	-	
B(O)	1.0	-	1.0	-	1.0	-	
eta	0.47	(4)	0.45	(3)	0.70	(3)	
R-Bragg							
K	0.13		0.29		-		%
T	0.37		0.31		0.51		%
R _{qw}	3.60		3.40		4.44		%
v _k	31		47		-		% k.Ph.

Die R-Werte können auf verschiedene Größen bezogen werden. Der Bragg-R-Wert berechnet sich aus den mit Hilfe der Profilkfunktionen ermittelten Flächenanteilen der einzelnen Reflexe:

$$R_{\text{Bragg}} = 100.0 * \sum | I_{\text{obs}} - I_{\text{ber}} | / \sum I_{\text{obs}}$$

Er bezieht sich damit auf integrale Größen und entspricht deshalb den bei der Untersuchung von Einkristallen im allgemeinen verwendeten R-Werten. Die hier erhaltenen Werte unter 1% beruhen auf der geringen Anzahl von Reflexen sowie dem Auftreten eines zusätzlichen Freiheitsgrades in Form des Phasenverhältnisses im Fall der Zweiphasennäherung und sind daher nur begrenzt aussagekräftig.

Wesentlich für die Güte der Verfeinerung und auch statistisch sinnvoll definiert ist der gewichtete Profil-R-Wert, der sich auf die Fehlerquadratsumme bezieht:

$$R_{\text{qw}} = 100.0 * \sqrt{\sum w_i * (Y_{i_{\text{obs}}} - Y_{i_{\text{ber}}})^2 / \sum w_i * Y_{i_{\text{obs}}}^2}, \quad w_i = 1/Y_{i_{\text{obs}}}$$

Die Gewichtung erfolgt, wie allgemein üblich, mit dem Reziproken der Varianz der Meßpunkte (49). Dieser R-Wert sollte allein zur Abschätzung der Zuverlässigkeit des Ergebnisses herangezogen werden, da sich nur er auf die bei der Verfeinerung minimierte Fehlerquadratsumme bezieht.

Der über die Summe der Beträge der Fehler berechnete

R-Wert

$$R_{\text{Profil}} = 100.0 * \sum | Y_{i_{\text{obs}}} - Y_{i_{\text{ber}}} | / \sum | Y_{i_{\text{obs}}} |$$

ist im statistischen Sinn nicht einwandfrei. Er sollte daher nicht verwendet werden, obgleich ihm oft der Vorzug gegeben wird. Er nimmt nämlich im allgemeinen kleinere Werte an und spiegelt daher eine bessere Übereinstimmung vor.

Aus den Skalierungsfaktoren kann bei Vorliegen eines Zweiphasengemisches das Phasenverhältnis berechnet werden. Dabei muß berücksichtigt werden, daß die korrekte Elementarzelle der tetragonalen Phase nur die Hälfte des Volumens der kubischen Zelle besitzt und damit auch nur die halbe Anzahl an Formeleinheiten enthält. Die Skalierungsfaktoren beziehen sich aber auf die Streukraft einer Elementarzelle. Um sich auf gleiche Volumina zu beziehen, muß die tetragonale Elementarzelle verdoppelt werden. Diese hätte dann die vierfache Streukraft, deshalb muß der ursprüngliche Skalierungsfaktor um den Faktor 1/4 korrigiert werden. Der Volumenanteil an kubischer Phase ergibt sich dann in guter Näherung zu

$$v_k = \frac{\text{scale}_k}{\text{scale}_t/4 + \text{scale}_k}$$

Die Unterschiede der Volumina der auf die gleiche Anzahl an Formeleinheiten bezogenen Elementarzellen der tetragonalen und kubischen Phase sind vernachlässigbar klein. Der obige Ausdruck kann deshalb ohne weitere Korrektur zur Berechnung der Volumenanteile verwendet werden. Da außerdem auch die Quotienten Z/V_{El} praktisch gleich sind, entsprechen die Volumenanteile in diesem Fall auch den Anteilen in Mol-%.

KOH - gefällte Probe

In Übereinstimmung mit der kurzen Temperzeit und der dadurch bedingten geringen Teilchengröße wurden die besten Anpassungen mit einer Lorentzfunktion - $\eta = 1.0$ - als Profilkurve erzielt.

Bei Annahme des Phasengemisches ist die Korrelation zwischen dem Phasenverhältnis und $z(0)$ der tetragonalen Phase deutlich zu erkennen. Die Hinzunahme der kubischen Phase ergibt im Vergleich zur Einphasennäherung mit der tetragonalen Phase alleine keine merkliche Verbesserung. Da die erhaltenen Parameter für die Einphasennäherung zudem sinnvolle Werte annehmen, erscheint die Annahme eines Zweiphasengemisches hier unbegründet. Bei der Beschränkung auf die Beschreibung mit der tetragonalen Phase alleine verschieben sich deren Parameter zwar in die Richtung der kubischen Symmetrie, die Änderungen sind aber gering. Falls überhaupt vorhanden, ist der Anteil an kubischer Phase hier so gering, daß er nicht zweifelsfrei bewiesen werden kann.

NaOH - gefällte Probe

Diese Probe wurde länger getempert und weist einen geringeren Wassergehalt auf. Im Übereinstimmung damit zeigt sich hier die beste Übereinstimmung mit einer Pseudo-Voigt-Funktion als Profilkurve. Betrachtet man hier die drei Fälle, so zeigen sich hier eindeutig Hinweise auf das Vorliegen eines Zweiphasensystems. Bereits der deutlich bessere R_{qw} -Wert ist im statistischen Sinn signifikant. Gleichzeitig läßt sich bei der Einphasennäherung eine sehr starke Veränderung der tetragonalen Parameter in Richtung der kubischen Symmetrie beobachten. Zweifelsfrei ergibt sich die Anwesenheit schließlich bei einer Betrachtung von Abb. 12. Im Fall der Einphasennäherung wird die Lage des 102-Reflexes der tetragonalen Phase durch die zum kubischen verzerrten Gitterkonstanten nicht mehr richtig wiedergegeben. Die Lage des berechneten Peaks ist, entsprechend einer kleineren c-Achse, in Richtung höherer

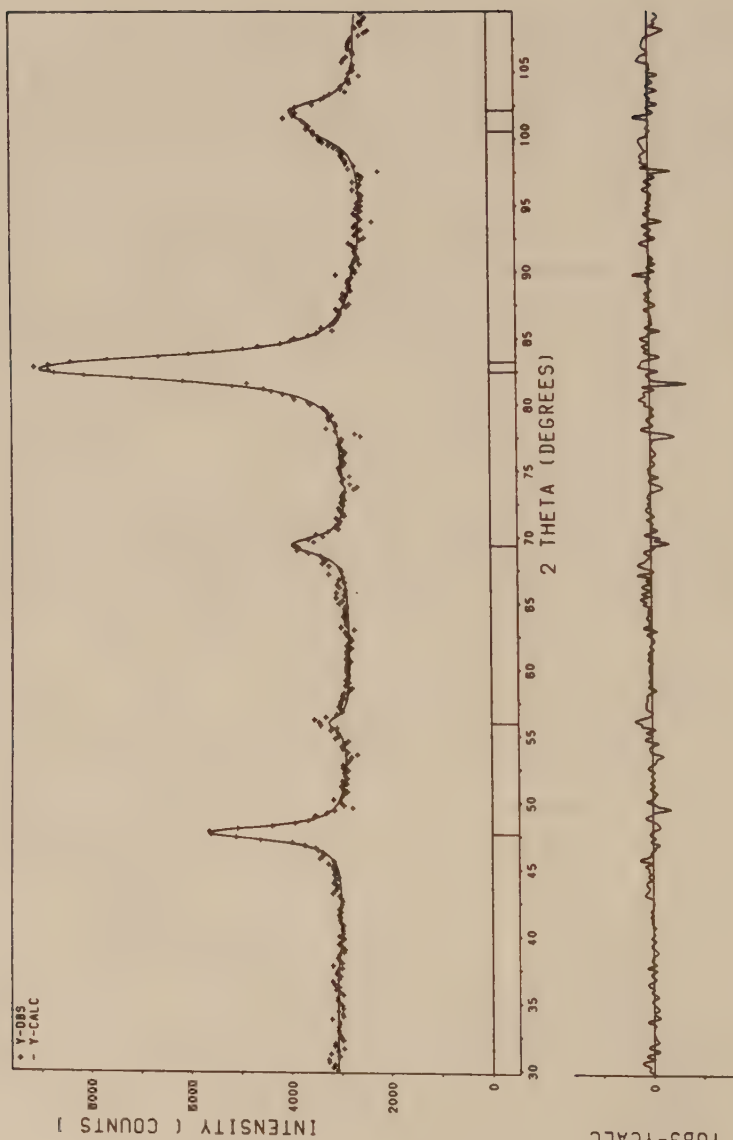


Abb. 10: Pulverprofilanalyse der Neutronenbeugungsaufnahme von undotiertem Zirkondioxid KOH - gefällt, 70 min bei 400°C getempert; Einphasennäherung - tetragonale Phase

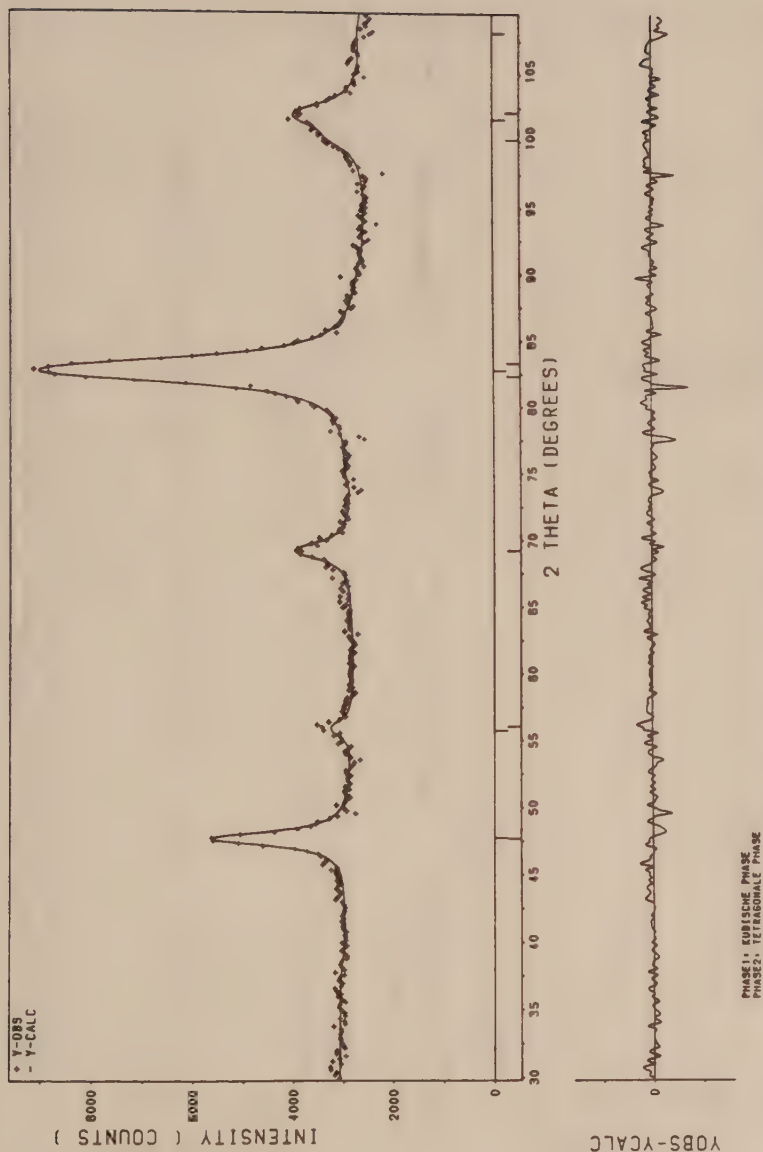


Abb. 11: Pulverprofilanalyse der Neutronenbeugungsaufnahme von undotiertem Zirkondioxid KOH - gefällt, 70 min bei 400°C getempert; Zweiphasennäherung kub. + tetrag. Phase

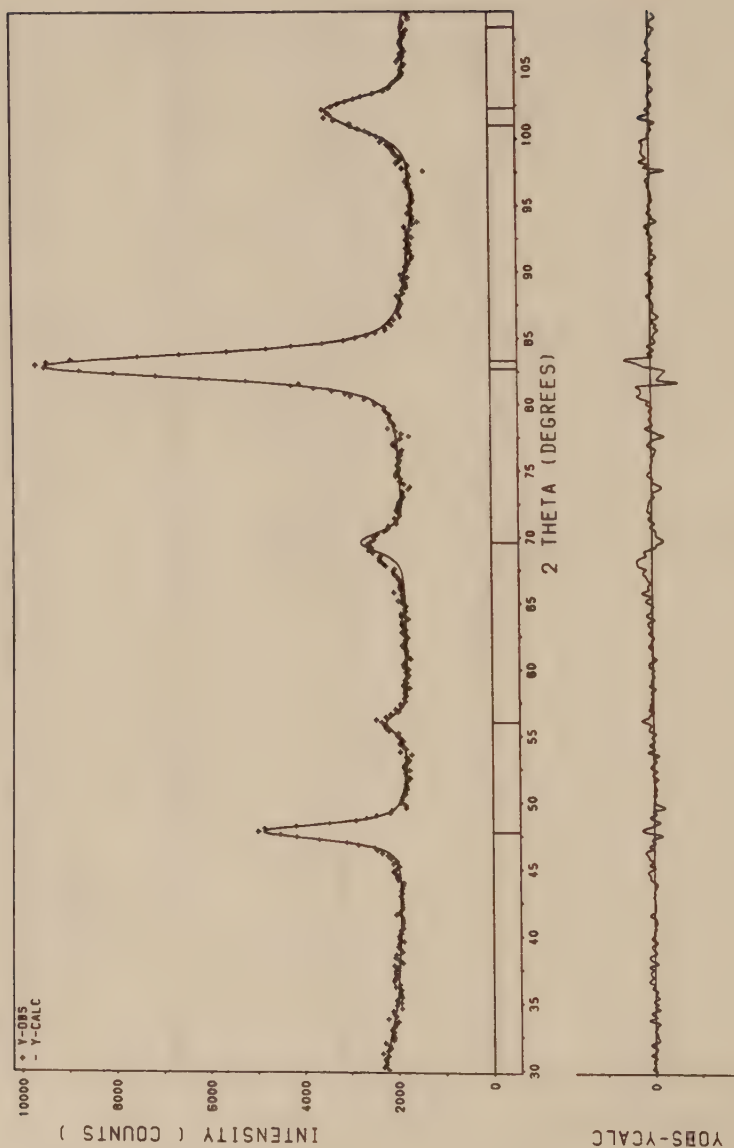


Abb. 12: Pulverprofilanalyse der Neutronenbeugungsaufnahme von undotiertem Zirkondioxid NaOH - gefällt, 17 h bei 400°C getempert; Einphasennäherung - tetragonale Phase

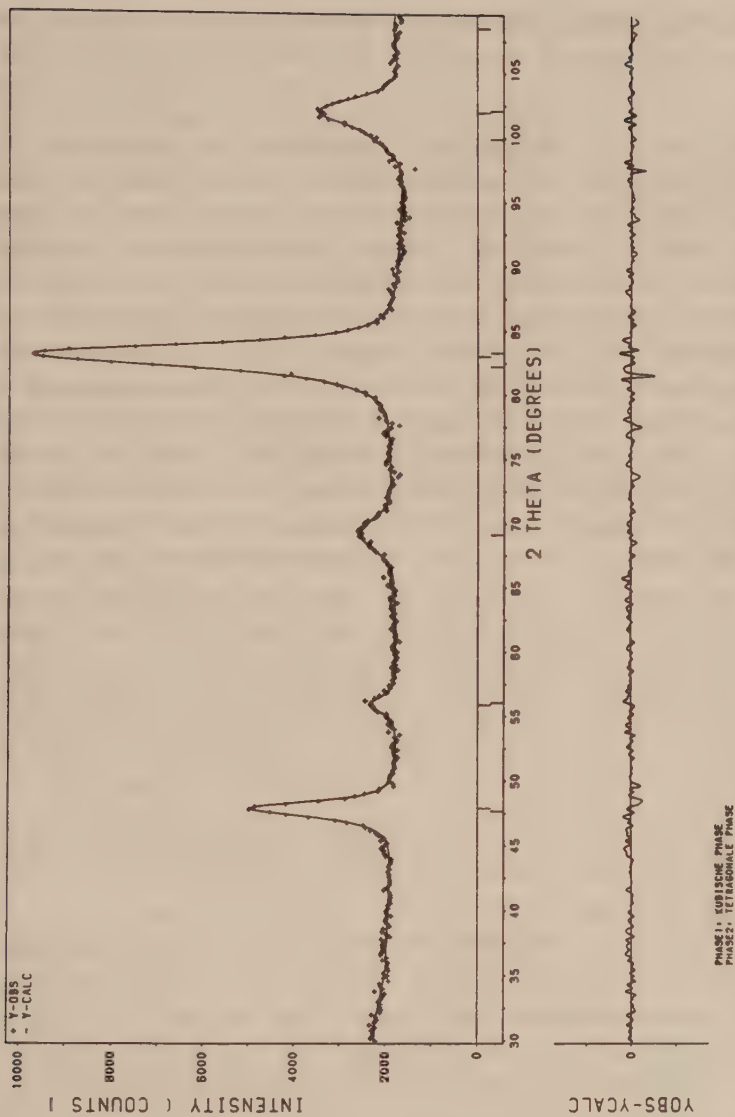


Abb. 13: Pulverprofilanalyse der Neutronenbeugungsaufnahme von undotiertem Zirkondioxid NaOH - gefällt, 17 h bei 400°C getempert; Zweiphasennäherung kub. + tetrag. Phase

2 θ -Werte verschoben. Damit kann diese Beschreibung zweifelsfrei als unzutreffend abgelehnt werden.

Als problematisch erweist sich eine genaue Festlegung der Phasenteile. Die aus den Skalierungsfaktoren berechneten Anteile an kubischer Phase erscheinen in beiden Fällen zu hoch. Zudem sollte ein deutlicherer Unterschied zwischen KOH- und NaOH-gefällten Proben auftreten. Bedingt durch die mäßige Aufnahmequalität und die ausgeprägte Reflexüberlappung sind hier wohl die Grenzen der Anwendbarkeit dieses Programms erreicht. Aus diesem Grund wurden die Phasenverhältnisse noch auf einem zweiten Weg bestimmt. Dabei wurde versucht, die bei der Aufspaltung der überlappenden Reflexe auftretenden Schwierigkeiten zu vermeiden. Dazu wurden die Intensitäten der beobachteten Peaks durch Integration unter Berücksichtigung des Untergrunds berechnet. Mit Hilfe eines selbst geschriebenen Verfeinerungsprogramms 'Gauskt' (s. Anhang) wurden dann die Phasenverhältnisse durch einen Vergleich der beobachteten Peakflächen mit den theoretischen Intensitäten der überlagerten Reflexe bestimmt. Diese wurden mit dem Programm 'Lazy-Pulverx' (50) berechnet. Die kristallografischen Parameter werden damit fest vorgegeben. Im folgenden sind die daraus erhaltenen Werte den aus den Skalierungsfaktoren berechneten gegenübergestellt:

Anteil an kubischer Phase in Mol-% bei Annahme eines Zweiphasengemisches

	Skalierungsfaktoren		'Gauskt'	
	z(O) frei	z(O) fest		
KOH	34	16	0	(6.9%)
NaOH	47	31	26	(6.8%)

Die Prozentangaben in Klammern geben den gewichteten, quadratischen R-Wert für die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten der überlagerten Peaks bei 'Gauskt' an.

Hier handelt es sich ebenfalls um integrale Größen. Man erkennt, daß die Angaben der Bragg-R-Werte aus dem 'Young'-Programm doch wohl etwas zu optimistisch ausfallen.

Für die KOH-gefällte Probe besteht zwischen den einzelnen Anteilen an kubischer Phase eine beträchtliche Diskrepanz. Dies ist auf die extreme Reflexverbreiterung zurückzuführen. Die Aufteilung der überlagerten Peaks in die Anteile der beiden Phasen stellt einen zusätzlichen Parameter dar, der hier nicht mehr zuverlässig verfeinert werden kann. Die Korrelationseffekte ergeben dann zu hohe Anteile für die kubische Phase. Im Fall der NaOH-gefällten Probe, die bereits eine deutlich höhere Kristallinität aufweist, ist diese Freiheit nicht mehr so groß. Entsprechend stimmen hier die ermittelten Anteile an kubischer Phase wesentlich besser überein. Unproblematisch wird diese Unsicherheit erst, wenn sich die zugrunde liegenden Peaks durch das Auftreten von Schultern andeuten. Dies ist bei den hervorragend kristallinen Industrieproben der Fall, die im Abschnitt 7 besprochen werden.

Der große Anteil an kubischer Phase im Fall der NaOH-gefällten Probe könnte auf die in der Analyse festgestellte Verunreinigung mit Na^+ zurückzuführen sein. Wird die Anwesenheit der kubischen Phase nicht durch die Anwesenheit von Na^+ bewirkt, so wäre damit die Existenz von metastabiler, kubischer Phase in undotiertem Zirkondioxid eindeutig bewiesen. In der Literatur wird dies bislang immer wieder bezweifelt.

Zur Absicherung wären weitere Messungen mit Neutronenstrahlung nötig, die allerdings die Zuteilung von Meßzeit an einem Forschungsreaktor voraussetzen würden. Mit Röntgenbeugung ist eine quantitative Bestimmung der Phasenzusammensetzung aufgrund der großen Halbwertsbreiten sowie den ungünstigeren Intensitätsverhältnissen auch mit hochauflösenden Guinier-Diffraktometern problematisch.

5.1.1.3 Reflexformanalyse

Trotz der unbefriedigenden Zählstatistik wurde auch an diesen Proben die Reflexform mit der im Abschnitt 6.2.4 näher beschriebenen Methode untersucht. Dabei ergaben sich die folgenden Werte:

Tabelle 10: Ergebnis der Reflexformanalyse aus Neutronenbeugungsaufnahmen der undotierten Proben

	Verspannung		Domänengröße L (nm)
	relativ $e = \Delta d/d$	absolut Δd (pm)	
NaOH - gefällt			
101t/111k	$0.38 \cdot 10^{-2}$	1.1	13.1
110t/200k	$0.48 \cdot 10^{-2}$	1.2	14.5
102t	$0.11 \cdot 10^{-2}$	2.4	13.1
112,200t /220k	$0.48 \cdot 10^{-2}$	0.9	13.3
KOH - gefällt			
101t/111k	$0.15 \cdot 10^{-3}$	0.04	13.1
102t	$0.21 \cdot 10^{-3}$	0.05	7.5
112,200t /220k	$0.17 \cdot 10^{-2}$	0.3	10.0

Die überlagerten Reflexe sind nur zu Vergleichszwecken aufgeführt. Eine zuverlässige Aussage erlaubt allein die Analyse des 102-Peaks der tetragonalen Phase. In Übereinstimmung mit den im 'Young'-Programm gewählten Profilfunktionen ergibt sich hier für die KOH-gefällte Probe eine sehr geringe Domänengröße von 7.5 nm - in [102]-Richtung. Auffällig ist der praktisch gegen Null gehende Verspannungsanteil im Gegensatz zu einem deutlichen Effekt bei der

NaOH-gefällten Substanz. Im Gemisch mit kubischer Phase vorliegend, zeigt die tetragonale Phase also höhere Verspannungen. Dies könnte mit einem Verwachsen der tetragonalen und kubischen Kristallite erklärt werden. Die unterschiedlichen Gitterkonstanten könnten dann zu Verspannungen im Übergangsbereich führen. Derartige Strukturen wurden in der Literatur, vor allem bei dotierten Proben, mittels elektronenmikroskopischen Untersuchungen bereits mehrfach beschrieben (51).

5.1.1.4 DTA - Untersuchungen

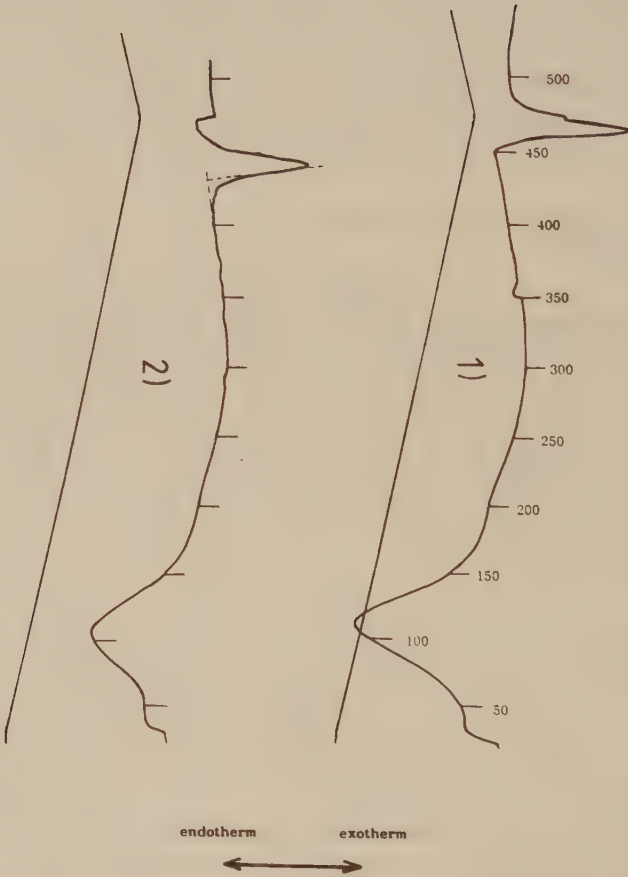
Das Einsetzen der Kristallisation der tetragonalen Phase im amorphen Niederschlag kann auch über DTA-Messungen verfolgt werden. In Abb. 14 sind zwei typische Kurvenverläufe wiedergegeben. Zuerst findet sich zwischen 50°C und 250°C ein breiter, endothermer Bereich, der durch das Verdunsten von Wasser verursacht wird. Bei 400°C bis 500°C tritt dann bei undotiertem Zirkondioxid ein exothermer Peak auf, der den Beginn der Kristallisation kennzeichnet. Dieser Verlauf wurde auch in der Literatur bereits beschrieben (43,52).

Die DTA-Messungen wurden an den beiden Fällungsreihen mit verschiedenen Alkalihydroxiden aus verdünnter und konzentrierter Lauge durchgeführt. Die undotierten Niederschläge wurden bei 120°C vorgetrocknet. Die Temperaturen der einsetzenden Kristallisation wurden aus der Lage der exothermen Peaks nach der Methode der Wendetangente bestimmt (s.Abb.). Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle 11 zusammengefaßt sowie in der Abb. 15 grafisch dargestellt. Um einen Zusammenhang mit den Ergebnissen von 5.1.1.1 herzustellen, sind die Substanzen, die dort nach 70 min Glühen bei 400°C kristallin waren, mit ausgefüllten Symbolen, die noch röntgenamorphen mit leeren Symbolen gekennzeichnet. Wie durch die gestrichelte Linie verdeutlicht wird, lassen sich die Proben - abgesehen von einer Ausnahme - in zwei Gruppen teilen. Die röntgenamorphen Substanzen zeigen in der DTA-Untersuchung auch die

Abb. 14:

DTA - Messungen an undotiertem Zirkondioxid

- 1) Fällung in verd. RbOH
- 2) Fällung in verd. LiOH



höchsten Kristallisationstemperaturen. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß in beiden Fällungsreihen die mit RbOH gefällten Proben die jeweils höchsten Temperaturen aufweisen.

In welcher Form die Lauge die Entstehung der kristallinen Phasen beeinflusst, ist allerdings unklar, zumal keine eindeutige Abhängigkeit zu erkennen ist.

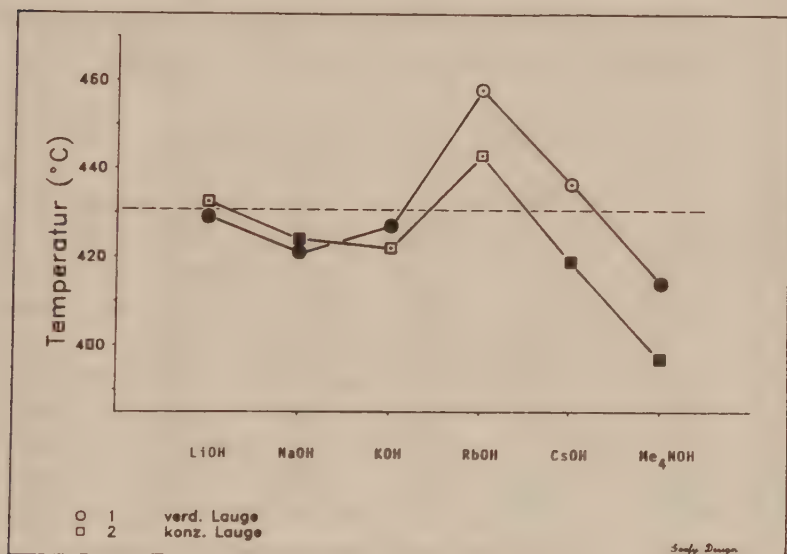


Abb. 15: Einsetzen der Kristallisation der metastabilen tetragonalen Phase aus dem amorphen Niederschlag; Temperaturen aus DTA - Messungen

Tabelle 11: Liste der Temperaturen zu Abb. 15

	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH	(CH ₃) ₄ NOH
verd. L.	429.0	421.0	427.0	458.0	436.5	414.0 °C
konz. L.	432.5	424.0	422.0	443.0	419.0	397.0 °C

5.1.2 Umwandlung der undotierten Proben

Das metastabile Auftreten der tetragonalen und kubischen Phase beim vorsichtigen Glühen von Zirkonoxidhydrat ist im Sinn der Ostwald'schen Stufenregel verständlich. Werden die Proben immer höheren Temperaturen ausgesetzt, so erfolgt schließlich die Umwandlung in die in diesem Temperaturbereich eigentlich stabile monokline Phase. Da das Zirkondioxid undotiert vorliegt, sollte diese Umwandlung bei genügend hohen Temperaturen vollständig erfolgen.

5.1.2.1 Untersuchung der Phasenzusammensetzung

Zur Überprüfung dieses Sachverhaltes wurden daher Proben bei Temperaturen zwischen 450°C und 1200°C geglüht. Die Phasenzusammensetzung wurde über die Peakflächen von Pulverdiffraktogrammen ermittelt. Weitere Einzelheiten sind im Abschnitt 6.1.2 bei der Herleitung des Reaktionsgrades erläutert. Die Ergebnisse sind in den Abb. 16 und 17 grafisch dargestellt. Ein 'a' kennzeichnet, daß die Probe noch röntgenamorph vorlag. Die weißen Bereiche der Kreisfläche entsprechen dem gemeinsamen Anteil an kubischer und tetragonaler Phase, wobei hier aufgrund der fehlenden Dotierung die tetragonale Phase vorherrschen sollte. Die schraffierten Bereiche geben den Anteil an monokliner Phase an. Alle Angaben beziehen sich hier auf Mol-%.

Erwartungsgemäß liegen alle Proben nach dem Tempern bei 1050°C phasenrein in der monoklinen Modifikation vor. Bei 1200°C ist bereits der Stabilitätsbereich der tetragonalen Phase erreicht. Beim Abschrecken an der Luft wandeln sich die Proben aber vollständig in die monokline Phase um.

Bei tieferen Temperaturen erfolgt die Umwandlung langsamer und kann daher über die Wahl geeigneter Temperzeiten verfolgt werden. Die Me_4NOH -gefällten Proben wandeln sich am schnellsten in die monokline Phase um, gefolgt von den LiOH -gefällten

Reaktionszeit

Zur Fällung verwendete Base

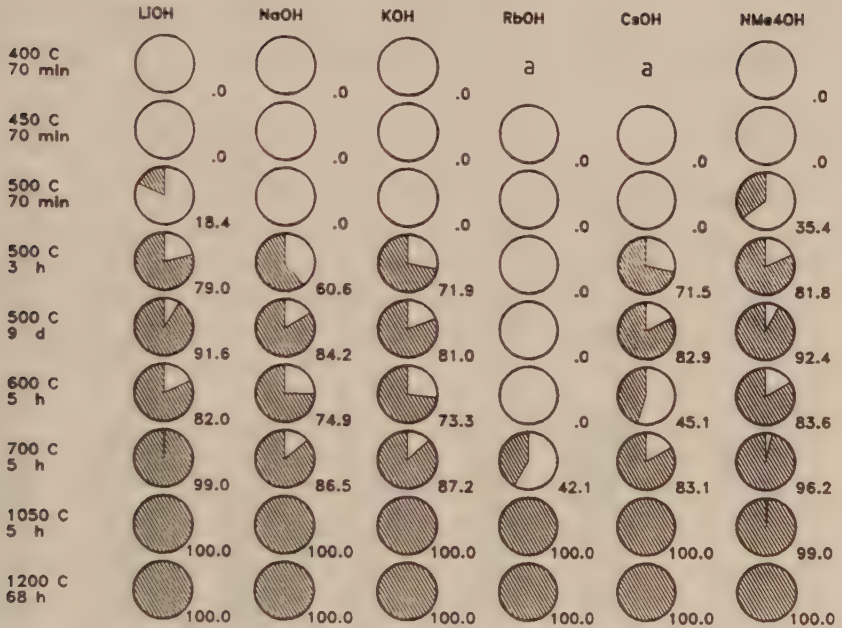


Abb. 16: Phasenzusammensetzung von undotiertem Zirkondioxid in Mol-%; Proben aus verdünnter Lauge gefällt

'a' bedeutet, daß die Probe noch röntgenamorph vorlag; die weißen Bereiche entsprechen dem gemeinsamen Anteil an kubischer und tetragonaler Phase, die schraffierten Bereiche dem Anteil an monokliner Phase in Mol-%

Reaktionszeit

Zur Fällung verwendete Base

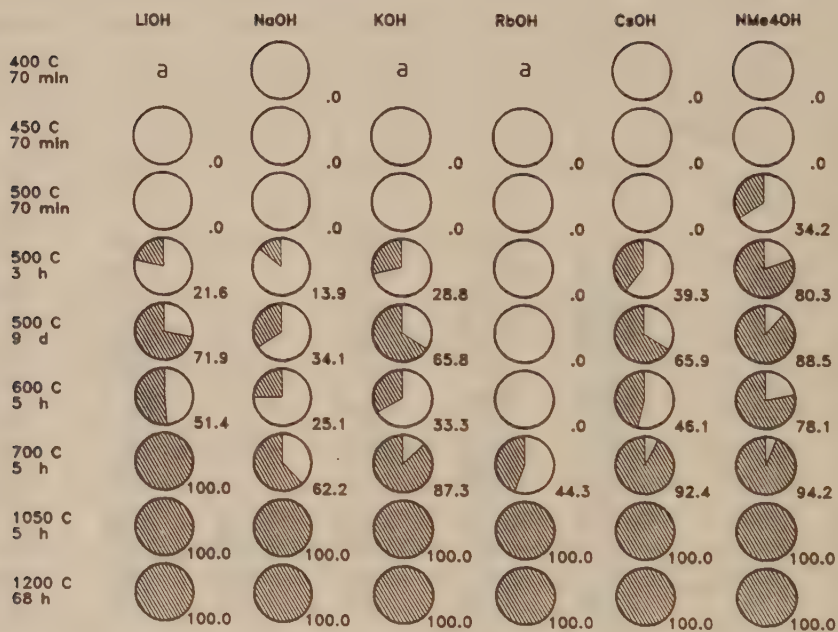


Abb. 17: Phasenzusammensetzung von undotiertem Zirkondioxid in Mol-%; Proben aus konzentrierter Lauge gefällt

'a' bedeutet, daß die Probe noch röntgenamorph vorlag; die weißen Bereiche entsprechen dem gemeinsamen Anteil an kubischer und tetragonaler Phase, die schraffierten Bereiche dem Anteil an monokliner Phase in Mol-%

Substanzen. Sehr auffällig ist die außerordentlich langsame Reaktion der RbOH-gefällten Proben. Diese waren bereits bei der Untersuchung des Kristallisationsverhaltens durch ihre hohen Temperaturen in der DTA-Untersuchung aufgefallen. Innerhalb der restlichen Reihen sind keine deutlichen Unterschiede festzustellen. Die aus verdünnter Lauge gefällten Proben reagieren insgesamt etwas schneller.

5.1.2.2 Untersuchung der Teilchengrößen

Für die vorliegenden Proben wurden die Domänengrößen aus den Halbwertsbreiten des 10lt bzw. 10lt/11lk sowie dem 11lm über die Scherrerformel abgeschätzt (vgl. Abschnitt 5.1.1.1). Die Ergebnisse sind in den Tabellen 12 und 13 zusammengefaßt. Die Abhängigkeit der Domänengröße der monoklinen Phase ist zudem in der Abb. 18 grafisch dargestellt.

Die ermittelten Domänengrößen der tetragonalen Phase zeigen keine deutliche Abhängigkeit von der zur Fällung verwendeten Lauge. Berücksichtigt man die zu erwartenden Fehlerbreiten, so lassen sich die Werte zu Mittelwerten über jeweils alle Alkalimetalle einer Reihe zusammenfassen.

Die Domänengrößen der monoklinen Phase variieren innerhalb der Reihen wesentlich deutlicher. Bei der Fällungsreihe aus konzentrierter Lauge besitzen die LiOH- und Me_4NOH -gefällten Proben bei einer Temperatur immer die höchsten Werte. Für die aus verdünnter Lauge gefällten Proben läßt sich kein streng systematischer Gang feststellen. Sowohl die Unterschiede als auch die Absolutwerte der Domänengrößen steigen mit zunehmender Temperatur stark an. Besonders ausgeprägt ist dies bei den bei 1200°C geglühten Proben der aus konzentrierter Lauge gefällten Reihe zu beobachten.

Die Teilchengrößen der auftretenden Kristallite finden bei der Untersuchung der Phasenzusammensetzung von Zirkondioxid besondere Beachtung, da der Übergang $t \rightarrow m$ unter anderem von der Größe der Kristallite beeinflußt wird. Zahlreiche Ansätze in der Literatur geben kritische Teilchenradien an, bei deren Überschreiten

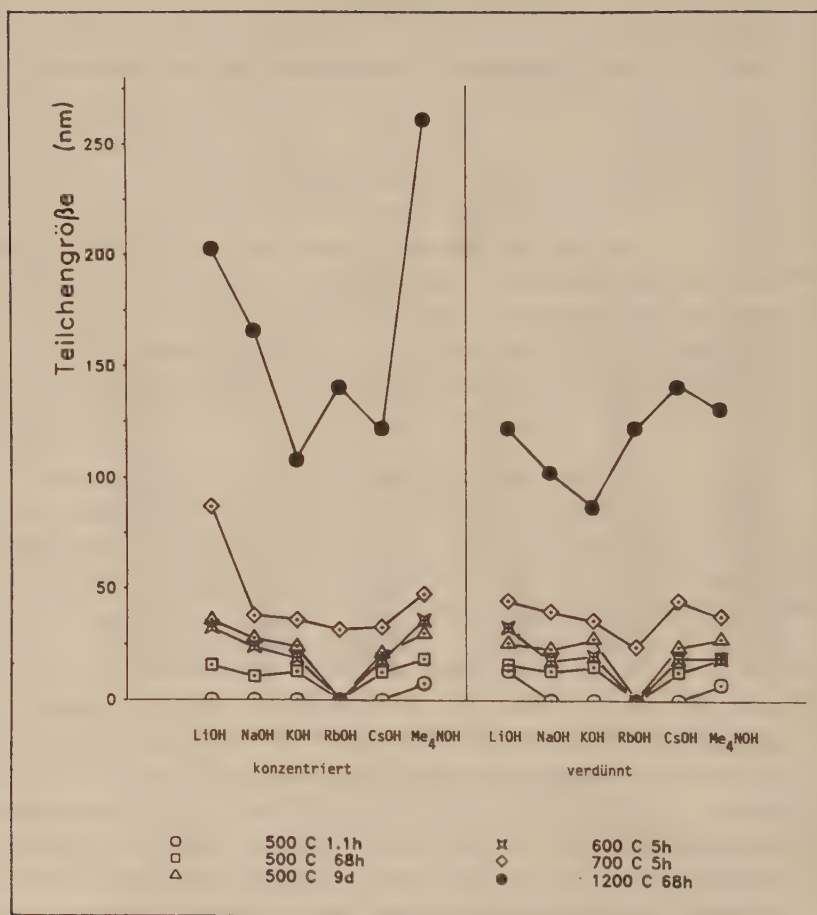


Abb. 18: Domänenengrößen der monoklinen Phase in undotiertem Zirkondioxid - berechnet aus den korrigierten Halbwertsbreiten von Röntgen-Pulverdiffraktogrammen

Tabelle 12: Domänengrößen (nm) aus Pulverdiffraktogrammen
undotiertes Zirkondioxid - verdünnte Lauge

	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH	M ₄ NOH	$\bar{L}$ (nm)
400°C 70m	10.4	14.3	15.8	-	-	12.7	13 (2)
	-	-	-	-	-	-	
450°C 70m	13.5	16.1	15.5	16.1	15.5	14.8	15 (1)
	-	-	-	-	-	-	
500°C 70m	15.1	17.3	17.1	20.3	17.6	17.9	18 (2)
	13.4	-	-	-	-	7.4	
500°C 68h	23.5	20.8	27.7	19.1	19.3	21.8	22 (3)
	16.1	13.3	15.3	-	12.9	19.4	
500°C 9d	27.7	35.9	32.7	22.6		32.7	30 (5)
	25.7	23.2	27.6	-	24.0	27.6	
600°C 5h	27.7	32.7	32.7	21.3	24.1	24.1	27 (5)
	32.5	18.0	20.0	-	19.0	19.0	
700°C 5h	-	27.7	24.1	27.7	32.7	-	28 (4)
	44.4	39.6	35.7	24.0	44.4	37.6	
1200°C 68h	-	-	-	-	-	-	
	122	101	86.8	122	140	130	

obere Zeile = 101t/111k

untere Zeile = 11 $\bar{1}$ m

Tabelle 13: Domänenengrößen (nm) aus Pulverdiffraktogrammen
undotiertes Zirkondioxid - konzentrierte Lauge

	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH	M ₄ NOH	$\bar{L}$ (nm)
400°C 70m	-	14.3	-	-	17.6	15.8	16 (2)
	-	-	-	-	-	-	
450°C 70m	19.5	16.3	17.3	15.5	17.9	16.6	17 (1)
	-	-	-	-	-	-	
500°C 70m	22.9	15.9	19.5	19.5	23.2	17.0	20 (3)
	-	-	-	-	7.7		
500°C 68h	24.1	21.0	25.1	21.0	24.7	23.8	23 (2)
	15.7	10.7	12.9	-	12.7	18.6	
500°C 9d	35.9	27.7	32.7	27.7	35.9	35.9	33 (4)
	35.7	27.6	24.0	-	21.2	29.9	
600°C 5h	24.1	32.7	30.0	24.1	39.8	24.1	29 (6)
	32.5	24.0	19.0	-	18.0	35.7	
700°C 5h	-	35.9	32.7	35.9	21.3	25.8	30 (7)
	86.8	37.6	35.7	31.4	32.5	47.3	
1200°C 68h	-	-	-	-	-	-	-
	202	166	107	140	122	260	

obere Zeile = 101t/111k

untere Zeile = 11 $\bar{1}$ m

sich die tetragonalen Kristallite in die monokline Phase umwandeln sollten. Die hier erhaltenen Ergebnisse liegen dazu teilweise im Widerspruch. Für die noch nicht vollständig umgewandelten, zweiphasigen Proben ergibt sich für die Domänengröße der monoklinen Phase meist der kleinere Wert. Das Überschreiten eines kritischen Teilchenradius scheint hier also keine Voraussetzung für das Auftreten der monoklinen Phase darzustellen. Für die tetragonalen Kristallite läßt sich eine obere Grenze der Domänengröße von ca. 35-40 nm angeben. Kristallite mit einer größeren Domänengröße treten nur noch in der monoklinen Form auf. Oberhalb dieses kritischen Wertes scheinen die tetragonalen Kristallite gegen die Phasenumwandlung nicht mehr stabil zu sein.

Dieser kritische Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie die in der Literatur zu findenden Werte. Die hier zugrunde gelegte Betrachtungsweise geht von stark vereinfachten Verhältnissen aus. Es bleiben z.B. Verspannungseffekte unberücksichtigt, die dann zu fehlerhaft verkleinerten Domänengrößen führen würden. Außerdem kann man bei nicht kubischen Kristalliten von der Ausdehnung entlang einer kristallografischen Richtung nicht ohne weiteres auf den 'Teilchenradius' schließen. Deshalb sollten die auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse und die daraus gezogenen Schlußfolgerungen wesentlich kritischer betrachtet werden, als in der Literatur allgemein üblich ist.

5.1.3 Diskussion

Insgesamt ergibt sich aus der obigen Betrachtung also eine kritische Domänengröße, die von den tetragonalen Kristalliten nicht überschritten, von den monoklinen Kristalliten aber unterschritten wird. Dies könnte mit der Annahme erklärt werden, daß die monoklinen Partikel durch eine Wechselwirkung der Oberfläche mit im Festkörper verbliebener Lauge stärker stabilisiert werden als die tetragonalen Teilchen. Damit würde die Bevorzugung der tetragonalen Phase bei kleinen Teilchengrößen zurückgedrängt. Die günstigere Volumenenergie der monoklinen Phase bedingt schließlich bei Überschreiten einer kritischen Teilchengröße - bzw. Verhältnis von Volumen zu Oberfläche - das vollständige Verschwinden der tetragonalen Phase.

Die Abhängigkeit der Teilchengrößen von der zur Fällung verwendeten Lauge deutet ebenfalls auf eine Wechselwirkung mit der Oberfläche der Kristallite. Dies steht damit im Einklang, daß für die aus konzentrierter Lauge gefällte Reihe eine größere Abhängigkeit - bei höheren Temperaturen - festzustellen ist. Das größte Donänenwachstum zeigen die aus LiOH und Me_4NOH gefällten Proben. Der Einfluß der Kationen könnte z.B. durch eine Wechselwirkung mit anionischen Zentren auf der Oberfläche des Zirkondioxids ermöglicht werden. Der ähnliche Einfluß des harten Li^+ sowie des weichen Me_4N^+ erscheint auf den ersten Blick nicht ohne weiteres verständlich. Berücksichtigt man die hohen Temperaturen, so muß man aber die Zersetzungsprodukte des Tetramethylammoniumions in Betracht ziehen. Neben den gasförmigen Produkten Me_3N und MeOH werden letztlich - hydratisierte - H^+ -Ionen entstehen. Damit würde aus dem weichen Me_4N^+ ein hartes H^+ . Dies würde den ähnlichen Einfluß der beiden Kationen plausibel erscheinen lassen.

5.2 Untersuchungen an Ca-dotiertem Zirkondioxid

Ein Ziel dieser Arbeit war, den Einfluß der Calciumdotierung auf die Stabilität der metastabilen Phasengemische zu untersuchen. Dies sollte durch temperaturabhängige, kinetische Messungen mit bei 500°C getemperten Ausgangssubstanzen ermöglicht werden. Zunächst soll nun die Auswirkung der Dotierung auf die Bildung und Zusammensetzung dieses metastabilen Ausgangsgemisches näher untersucht werden.

5.2.1 Einfluß der Dotierung auf die Kristallisation

Zu diesem Zweck wurden zwei Reihen mit verschiedenen Dotierungen hergestellt. Zur Fällung wurde im einen Fall NaOH, im anderen KOH verwendet. Die im Überschuß eingesetzte NaOH läßt sich nur schwer auswaschen. Um eine Verminderung der Dotierung zu vermeiden, wurde der Waschvorgang bei pH 9.5-10.5 beendet. Das Waschwasser war dann chloridfrei, die Basizität läßt aber immer noch auf einen geringen NaOH-Gehalt des Niederschlags schließen. Dies wurde auch durch die Analysen der geglühten Proben bestätigt. Im Gegensatz dazu wurde die KOH nicht im Überschuß eingesetzt. Diese Proben ließen sich ohne Schwierigkeiten neutral waschen. Durch den fehlenden Überschuß verläuft die Fällung des Calciums aber nicht mehr quantitativ und die tatsächlichen Dotierungen mußten über Analysen bestimmt werden. Diese ergaben außerdem, daß hier nur Spuren von K^+ im Niederschlag enthalten sind. Insgesamt wurden die folgenden Reihen hergestellt:

eingesetzte Dot.	2.0	5.0	10.0	15.0	20.0	Mol-% CaO
gefundene Dot.						
NaOH-gefällt	1.9	4.8	9.6	14.4	19.2	Mol-% CaO
KOH -gefällt	1.8	3.2	6.4	9.6	12.8	Mol-% CaO

5.2.1.1 Röntgenografische Untersuchungen

Die Niederschläge wurden zunächst bei 120°C vorgetrocknet. Beim Tempern dieser amorphen Substanzen bei höheren Temperaturen bilden sich metastabile Gemische aus tetragonaler und kubischer Phase aus. Die Kristallisation wurde röntgenografisch mittels Pulverdiffraktogrammen verfolgt. Die Ergebnisse sind in den Abb. 19 und 20 dargestellt.

Dotierung		1.9	4.8	9.6	14.4	19.2	Mol-% CaO
400°C	1.17h						
400°C	2.33h				AMORPH		
400°C	15.7h						
460°C	1.17h						
460°C	2.33h						
460°C	15.7h						
500°C	1.17h		KUB. + TETRAG.				
500°C	2.33h						
600°C	5.0h						

Abb. 19: Kristallisation der metastabilen Phasengemische
Calcium-dotierte Proben; NaOH-gefällt

Dotierung		1.8	3.2	6.4	9.6	12.8	Mol-% CaO
400°C	1.17h				AMORPH		
400°C	2.33h						
400°C	15.7h						
460°C	1.17h						
460°C	2.33h						
460°C	15.7h						
500°C	1.17h						
500°C	2.33h						
600°C	5.0h						

Abb. 20: Kristallisation der metastabilen Phasengemische
Calcium-dotierte Proben; KOH-gefällt

Es lassen sich zwei grundlegende Tendenzen erkennen. Zum einen setzt die Kristallisation bei den aus KOH gefällten Proben wesentlich früher ein. Die beiden gering dotierten Proben der KOH-gefällten Reihe zeigen bereits nach 70 min (1.17h) bei 400°C Reflexe des metastabilen Phasengemisches, während die niedrig dotierten, NaOH-gefällten Proben unter diesen Bedingungen noch amorph bleiben und erst nach einer Temperzeit von 15.7h Reflexe zeigen. Die Probe mit 9.6 Mol-% CaO bleibt im Fall der NaOH-Fällung bei 400°C überhaupt röntgenamorph, während die KOH-gefällte Probe nach 15.7h kristallisiert.

Zum anderen scheint eine Zunahme der Calciumdotierung das Einsetzen der Kristallisation zu behindern. Bei beiden Reihen läßt sich beobachten, daß die Kristallisation mit zunehmendem Calciumgehalt erst nach längerer Temperzeit, bzw. bei höheren Temperaturen einsetzt. Die Probe mit 19.2 Mol-% CaO, aus NaOH gefällt, bleibt sogar unter allen Bedingungen röntgenamorph.

Eine weitergehende Betrachtung bezüglich der Phasenanteile an kubischer und tetragonaler Phase kann leider nicht durchgeführt werden, da die Phasenanteile aus den Routine-Pulverdiffraktogrammen nicht ermittelt werden können.

Um den Einfluß der Dotierung auf das Kristallwachstum abschätzen zu können, wurden aus den Pulverdiffraktogrammen über die Halbwertsbreiten die Domänengrößen nach der Scherrerformel (vgl. 5.1.1.1) berechnet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 14 und 15 zusammengefaßt. Es zeigt sich, daß die NaOH-gefällten Proben, die erst bei intensiverem Glühen kristallisierten, hier deutlich geringere Domänengrößen besitzen. Erst bei den bei 600°C ge-glühten Proben nivelliert sich der Unterschied bei den gering dotierten Proben. Bei den NaOH-gefällten Proben läßt sich außerdem erkennen, daß die Proben mit einer Dotierung über 5 Mol-% CaO kleinere Domänengrößen zeigen als die gering dotierten Proben. Dies könnte allerdings auch durch nicht berücksichtigte Verspannungseffekte mit erhöhten Calciumgehalt vorgetäuscht werden.

Tabelle 14: Domänengrößen aus Pulverdiffraktogrammen
Calcium-dotiertes Zirkondioxid; NaOH - gefällt

Alle Domänengrößen sind in nm angegeben

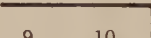
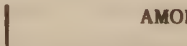
		1.9	4.8	9.6	14.4	19.2	Mol-% CaO
400°C	1.17h						AMORPH
400°C	2.33h						
400°C	15.7h	9	10				
460°C	1.17h	9	11	7			
460°C	2.33h	10	12	7			
460°C	15.7h	10	12	8	7		
500°C	1.17h	11	14	8			
500°C	2.33h	12	15	8			
600°C	5.0h	21	19	11	10		

Tabelle 15: Domänengrößen aus Pulverdiffraktogrammen
Calcium-dotiertes Zirkondioxid; KOH - gefällt

Alle Domänengrößen sind in nm angegeben

		1.8	3.2	6.4	9.6	12.8	Mol-% CaO
400°C	1.17h	17	17				AMORPH
400°C	2.33h	17	18				
400°C	15.7h	20	17	17	20		
460°C	1.17h	15	17	18	17		
460°C	2.33h	16	17	17	18		
460°C	15.7h	17	17	19	16	14	
500°C	1.17h	17	17	17	17	15	
500°C	2.33h	18	23	19	19	16	
600°C	5.0h	20	20	20	15	15	

Insgesamt scheinen sowohl die Anwesenheit von Na^+ als auch eine zunehmende Dotierung mit Ca^{2+} das Einsetzen der Kristallisation aus dem amorphen Niederschlag zu verzögern. Bei höheren Dotierungen läßt sich zudem ein geringeres Teilchenwachstum beobachten.

5.2.1.2 Neutronenbeugungsaufnahmen - Profilanalyse

Aufgrund der Calciumdotierungen ist bei den vorliegenden, bei 500°C getemperten Proben ein Gemisch aus metastabiler tetragonaler und kubischer Phase zu erwarten, bei höheren Dotierungsgraden sollte die kubische Phase vorherrschen. Durch die niedrige Herstellungstemperatur sind die Substanzen nur mäßig kristallin und zeigen ausgeprägte Reflexverbreiterungen. Deshalb ist eine Phasenanalyse über die mittels Röntgenbeugung erhaltenen Pulverdiffraktogramme nicht möglich. Zwei mit 3.8 bzw. 3.9 Mol-% CaO dotierte Proben konnten jedoch am Forschungsreaktor des Instituts 'Laue-Langevin' in Grenoble mit Neutronenstrahlung untersucht werden. Diese beiden Substanzen stellen die Ausgangsverbindungen für zwei bei Temperaturen von 720°C bzw. 780°C durchgeführte kinetische Reihen dar, die im Abschnitt 6.2 näher besprochen werden.

Die erhaltenen Pulverdiffraktogramme wurden wieder mit der Young-Version des Rietveld-Programms analysiert. Durch die etwas höhere Herstellungstemperatur erwiesen sich die Proben als deutlich besser kristallin als die im vorigen Abschnitt untersuchten undotierten Substanzen. Zusammen mit dem deutlich höheren Neutronenfluß des Reaktors in Grenoble ergaben sich nahezu rauschfreie Aufnahmen. Allerdings stellte sich im Bezug auf die Anwendung des 'Young'-Programmes ein neues Problem. Wie in Abb. 21 und 22 zu erkennen ist, besitzt der 102-Reflex der tetragonalen Phase eine von den anderen Peaks vollkommen abweichende Form. Er ist extrem breit und vermittelt eher den Eindruck eines Doppelhöckers. Es entsteht der Eindruck, daß hier mehrere Reflexe nebeneinander

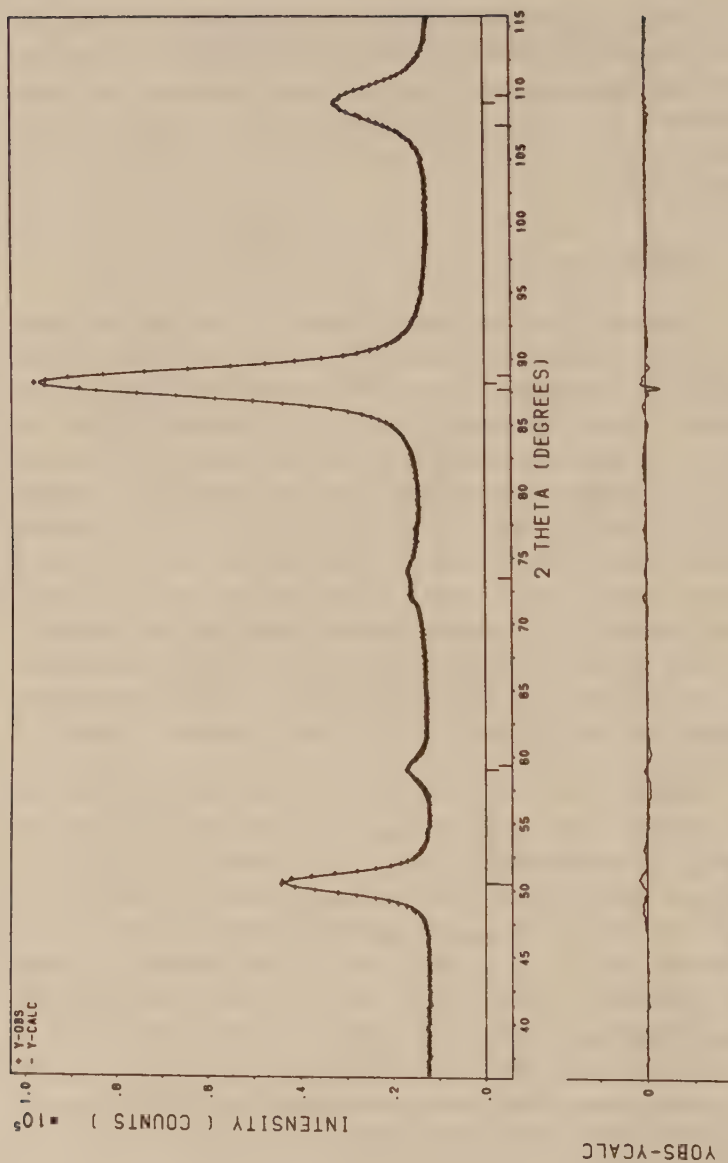


Abb. 21: Pulverprofilanalyse der Neutronenbeugungsaufnahme von Calcium-dotiertem Zirkondioxid 3.8 Mol-% CaO, bei 500°C getempert; Zweiphasennäherung kub. + tetrag. Phase Ausgangssubstanz für die kinetische Reihe bei 720°C

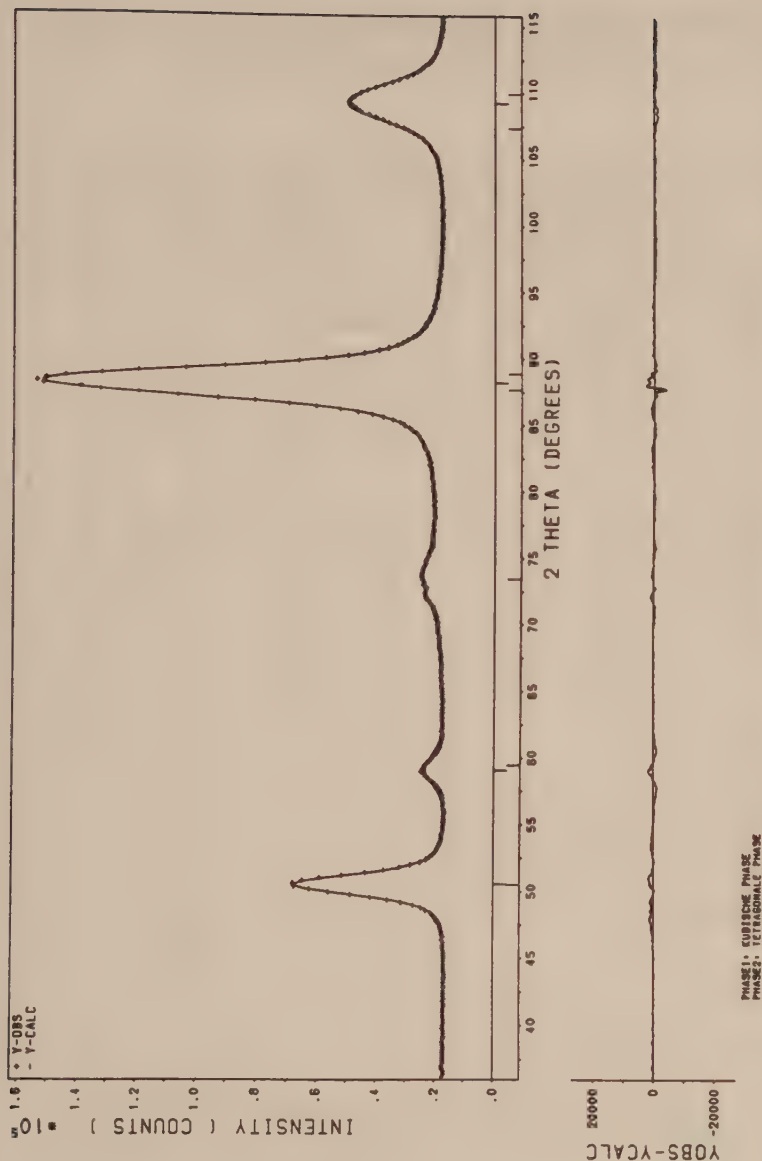


Abb. 22: Pulverprofilanalyse der Neutronenbeugungsaufnahme von Calcium-dotiertem Zirkondioxid 3.9 Mol-% CaO, bei 500°C getempert; Zweiphasennäherung kub. + tetrag. Phase Ausgangssubstanz für die kinetische Reihe bei 780°C

Tabelle 16: Ergebnisse der Pulverprofilanalyse von Abb. 21
3.8 Mol-% CaO, bei 500°C getempert
Zweiphasennäherung kub. + tetrag. Phase

	kubische und tetragonale Phase				
	z(O) fest		z(O) frei		
a_{kub}	511.8	(1)	511.8	(1)	pm
$n(\text{Zr})$	0.0194	-	0.0194	-	
$n(\text{O})$	0.0403	-	0.0403	-	
$n(\text{Ca})$	0.0014	-	0.0014	-	
scale	452	(6)	469	(7)	
a_{tetra}	360.1	(2)	360.1	(2)	pm
a'_{tetra}	509.3		509.3		pm
c_{tetra}	519.3	(7)	519.1	(8)	pm
c/a'	1.020		1.019		
$z(\text{O})$	0.445	-	0.441	(1)	
scale	1110	(20)	1060	(24)	
$B(\text{Zr})$	0.5	-	0.5	-	$\times 10^4 \text{ pm}^2$
$B(\text{O})$	1.5	-	1.5	-	"
$B(\text{Ca})$	0.5	-	0.5	-	"
eta	0.14	(2)	0.13	(2)	
R-Bragg					
K	0.29		0.37		%
T	0.58		0.62		%
R_{qw}	1.92		1.88		%
v_{k}	62		64		% k.Ph.

Tabelle 17: Ergebnisse der Pulverprofilanalyse von Abb. 22
3.9 Mol-% CaO, bei 500°C getempert
Zweiphasennäherung kub. + tetrag. Phase

	kubische und tetragonale Phase				
	z(O) fest		z(O) frei		
a_{kub}	512.0	(1)	511.9	(1)	pm
$n(\text{Zr})$	0.0194	-	0.0194	-	
$n(\text{O})$	0.0403	-	0.0403	-	
$n(\text{Ca})$	0.0014	-	0.0014	-	
scale	757	(9)	742	(13)	
a_{tetra}	359.8	(2)	359.8	(2)	pm
a'_{tetra}	508.8		508.8		pm
c_{tetra}	520.3	(6)	520.2	(6)	pm
c/a'	1.023		1.022		
$z(\text{O})$	0.445	-	0.447	(1)	
scale	1870	(32)	1920	(47)	
$B(\text{Zr})$	0.5	-	0.5	-	$\times 10^4 \text{ pm}^2$
$B(\text{O})$	2.0	-	2.0	-	"
$B(\text{Ca})$	0.5	-	0.5	-	"
eta	0.10	(2)	0.10	(2)	
R-Bragg					
K	0.60		0.58		$\%$
T	0.53		0.51		$\%$
R_{qw}	1.87		1.87		$\%$
v_{k}	62		61		$\%$ k.Ph.

zu liegen kommen. Diese abnorme Form kann aber von im Programm vorgesehenen Profilfunktionen unmöglich exakt wiedergegeben werden. Deshalb sind im Zuge der Verfeinerung Schwierigkeiten im Bezug auf die Halbwertsbreitenparameter sowie u.U. auch auf das Phasenverhältnis zu erwarten.

Gleichzeitig stellt dies aber einen Hinweis auf einen erheblichen Anteil an kubischer Phase dar, die die eigenartige Form der tetragonalen Reflexe durch die Überlagerung mit ihren 'normalen' Peaks ausgleicht.

Aufgrund des geringen Winkelbereiches von 40° in Θ und der noch starken Reflexüberlappung wurden wiederum die Temperaturfaktoren während der Verfeinerung nicht freigegeben. Es stellte sich allerdings im Gegensatz zu den undotierten Proben eine optimale Übereinstimmung bei einer Anhebung des $B(O)$ auf $B(O) = 1.5-2.0 \times 10^4 \text{ pm}^2$ ein. Dies deutet auf durch den Calciumeinbau bedingte Verzerrungen der idealen Lagen, die Anlaß zu einem statischen Anteil des Temperaturfaktors geben. Dieses Phänomen zeigte sich bei den im Abschnitt 7 untersuchten Industrieproben noch wesentlich ausgeprägter. Als Profilfunktion wurde wiederum eine Pseudo-Voigt-Funktion verwendet, für die sich hier allerdings ein deutlich geringerer Lorentzanteil ergab.

Um die Korrelation des z-Parameters der Sauerstofflage der tetragonalen Struktur mit dem Phasenverhältnis unter Annahme eines Zweiphasengemisches zu überprüfen, wurden jeweils zwei Verfeinerungsläufe, mit freigegebenem sowie festgehaltenem Sauerstoffparameter durchgeführt. Hier zeigte sich das Ergebnis aber wesentlich stabiler gegen diese Korrelation. Die Ergebnisse für die beiden Proben sind in den Tabellen 16 und 17 zusammengefaßt.

Die Besetzungszahlen der kubischen Phase wurden unter der Annahme eines Anteils von 60 Mol-% kubischer Phase, sowie der Näherung, daß sich das gesamte Calcium in der kubischen Phase befindet, berechnet. Diese Werte wurden während der Verfeinerung

festgehalten. Versuche, die Besetzungszahlen freizugeben, führten zwar zu kleineren R-Werten, die sich aus den Besetzungszahlen ergebende Calciumkonzentration nahm aber unsinnig hohe Werte an.

Aus den Skalierungsfaktoren wurden die Phasenverhältnisse entsprechend dem vorigen Abschnitt berechnet. In der folgenden Zusammenstellung sind diese Werte zum Vergleich wieder den aus den integrierten Flächen der beobachteten Peaks mittels des Programms 'Gauskt' berechneten Werten gegenübergestellt:

Anteil an kubischer Phase in Mol-% bei Annahme eines
Zweiphasengemisches - Calcium-dotierte Proben

Dot. Mol-% CaO	Skalierungsfaktoren		'Gauskt'	
	z(O) frei	z(O) fest		
3.8	64	62	49	(3.9%)
3.9	61	62	48	(4.1%)

Die Prozentzahlen in Klammern entsprechen wieder dem gewichteten, quadratischen R-Wert der 'Gauskt'-Berechnung.

Vermutlich wird auch hier der Anteil an kubischer Phase bei der Profilanalyse etwas überschätzt. Dies könnte auf die Schwierigkeiten mit der eigenartigen Reflexform der tetragonalen Phase bedingt sein, die durch das Verfeinerungsprogramm nur unvollständig nachvollzogen werden kann. Insgesamt ergibt die Profilanalyse trotz der angedeuteten Probleme stabile und sinnvolle Ergebnisse für das Zweiphasensystem.

Eine Reflexformanalyse konnte infolge der eigenartigen Strukturierung des 102-Reflexes der tetragonalen Phase nicht sinnvoll durchgeführt werden. Diese eigenartige Form hängt offensichtlich mit der Anwesenheit des Calciums zusammen, da sie bei den undotierten Proben nicht beobachtet werden konnte. Im einfachsten

Fall könnte sie auf das Vorliegen einer Calcium-freien sowie einer Calcium-haltigen tetragonalen Phase nebeneinander zurückgeführt werden. Die von der Dotierung veränderte Gittermetrik würde dann zu einer Verschiebung der Reflexe gegenüber dem Beugungsmuster der undotierten Bereiche führen. Allen Reflexen mit Ausnahme des 102-Peaks überlagern sich zusätzlich die Reflexe des kubischen Anteils. Dadurch kann der resultierende Doppelhöcker nur am 102t beobachtet werden. Auch in der Literatur wird in letzter Zeit über das Auftreten von verschiedenen hoch dotierten tetragonalen Phasen in der gleichen Substanz berichtet. Hier handelt es sich bislang aber um Y_2O_3 -dotierte Systeme, die bei wesentlich höheren Temperaturen geglüht wurden (53). Auf diese Interpretation wird bei der Besprechung der kinetischen Reihen noch weiter eingegangen.

5.2.2 Umwandlung der Ca-dotierten Proben

Setzt man die bei 500°C hergestellten metastabilen Gemische aus kubischer und tetragonaler Phase höheren Temperaturen aus, so tritt eine Umwandlung in die monokline Phase ein. Durch die Dotierung bedingt, kann diese Umwandlung aber nicht die gesamte Probe erfassen, da das Ca^{2+} in der entstehenden monoklinen Phase kaum löslich ist und auch nicht als CaO ausgeschieden wird. Die kubische Phase besitzt die größte Löslichkeit für die Dotierung, deshalb wird das frei werdende Ca^{2+} in die kubische Phase aufgenommen. Man könnte deshalb auch sagen, daß eine zweite Produktphase in Form der kubischen Bereiche mit erhöhter Calciumkonzentration entsteht. Dies läßt sich auch über die Zunahme der Gitterkonstanten infolge der Calciumanreicherung experimentell nachweisen.

Die Umwandlungen im Temperaturbereich von 600°C bis 1000°C werden im nächsten Abschnitt eingehend behandelt. Hier sollen nur einige Temperversuche bei Temperaturen über 1000°C betrachtet werden. Bei diesen Temperaturen verläuft die Phasenumwandlung - zumindest bei den niedrig dotierten Proben - so schnell ab, daß kinetische Messungen über Temperproben nicht mehr sinnvoll durchgeführt werden können.

Die Bestimmung der Phasenzusammensetzung erfolgte über die Peakflächen der Röntgen-Pulverdiffraktogramme. Aus diesen kann der Anteil an kubischer und tetragonaler Phase nur gemeinsam bestimmt werden. Der Gehalt an monokliner Phase wurde auf den maximalen Umsatz bezogen, der sich bei Annahme einer Sättigungskonzentration der kubischen Phase von 22 Mol-% CaO zu 82 Mol-% monokline Phase ergibt. Dabei wird vorausgesetzt, daß am Ende der Umwandlung nur noch monokline und kubische Phase vorliegen. Weitere Einzelheiten sind im Abschnitt 6.1 bei der Definition des Reaktionsgrades aufgeführt.

In der Tabelle 18 sind die ermittelten Umwandlungsgrade zusammengefaßt. Die Werte geben den erreichten Anteil an monokliner Phase bezogen auf den maximal möglichen Umsatz in Prozent an; 0% bedeutet, daß die gesamte Probe als Gemisch aus tetragonaler und kubischer Phase vorlag.

Tabelle 18: Relative Umwandlungsgrade für die Bildung der monoklinen Phase ; Calcium-dotiertes Zirkondioxid

NaOH - gefällte Proben

		Calciumdotierung , Mol-% CaO				
		1.9	4.8	9.6	14.4	19.2
1050°C	24h	100	99	72	0	0 %
1050°C	48h	99	94	75	0	0 %
1200°C	24h	100	92	0	0	0 %

KOH - gefällte Proben

		Calciumdotierung , Mol-% CaO				
		1.8	3.2	6.4	9.6	12.8
1050°C	24h	99	52	24	10	0 %
1050°C	48h	89	0	0	0	0 %
1200°C	24h	0	0	0	0	0 %

Bei 1050°C nähert man sich dem Stabilitätsbereich der tetragonalen Phase, bei 1200°C ist er in jedem Fall erreicht. Die Phasenumwandlung kann hier nur noch beim Abschrecken auf Raumtemperatur stattfinden. Während bei den undotierten Proben unter diesen Bedingungen immer die monokline Phase auftritt, finden sich bei den dotierten Proben vollkommen andere Verhältnisse.

Übersteigt die Dotierung 10 Mol-% CaO, so zeigen die Proben keine Entmischungstendenz mehr und treten unter allen Bedingungen als Gemisch aus kubischer und tetragonaler Phase auf. Unterhalb dieser Dotierung steigt der erreichte Umwandlungsgrad mit sinkendem Calciumgehalt. Die Proben mit 1.8 Mol-% CaO/KOH sowie 1.9 und 4.8 Mol-%/NaOH sind nach 24-stündigem Tempern bei 1050°C nahezu vollständig umgesetzt. Erhitzt man länger auf 1050°C oder sogar auf 1200°C, so geht der Anteil an monokliner Phase wieder zurück. Während bei den NaOH-gefällten Proben die Änderungen durch die zu berücksichtigende Unsicherheit der Werte in Frage gestellt werden, sind die Abnahmen bei den KOH-gefällten Proben wesentlich drastischer. Nach Glühen bei 1200°C findet sich bei den KOH-gefällten Proben keine monokline Phase mehr, nach Glühen bei 1050°C nur noch bei der Probe mit der geringsten Dotierung von 1.8 Mol-% CaO. Bei Erhöhen der Temperzeit von 24h auf 48h bei 1050°C scheinen die KOH-gefällten Proben wieder zurück zu reagieren.

5.2.3 Diskussion

Dieses eigenartige Verhalten könnte folgendermaßen erklärt werden. Bei 1050°C befindet man sich schon sehr nahe, bei 1200°C bereits innerhalb des Stabilitätsbereiches der tetragonalen Phase. Infolgedessen kann man davon ausgehen, daß die Proben während des Glühens keine monoklinen Bereiche ausbilden. Aufgrund der hohen Temperatur können sich andererseits vorhandene Konzentrationsunterschiede in der nun - abgesehen von eventuell kubischen Bereichen - vollständig tetragonalen Matrix ausgleichen. Beim Abschrecken sollte prinzipiell die Bildung der monoklinen Phase erfolgen. Bei hinreichend hoher Dotierung wird aber die tetragonale Phase stabilisiert. Diese Substanzen liegen auch nach dem Abkühlen als Gemisch aus tetragonaler und einem von der Dotierung abhängigen Anteil an kubischer Phase vor. Ist die Ausgangsdotierung allerdings zu niedrig, um im gesamten Bereich die tetragonale Phase zu stabilisieren, so treten Entmischungsvorgänge auf. Es liegen dann noch Bereiche mit einer solch geringen Dotierung vor, daß die Keimbildung der monoklinen Phase ermöglicht wird.

Die Wahrscheinlichkeit, daß solche Bereiche auftreten, steigt mit abnehmendem Calciumgehalt. Dies steht mit den beobachteten, höheren Umsätzen bei niedriger Dotierung in Einklang.

Um den Unterschied zwischen den KOH- und NaOH-gefällten Proben zu interpretieren, muß auf ein Ergebnis der kinetischen Untersuchungen von Abschnitt 6.3 vorgegriffen werden. Dort zeigten sich ebenfalls deutliche Unterschiede, die damit erklärt werden können, daß bei den NaOH-gefällten Proben die Keimbildung der monokline Phase erleichtert ist. Die Ergebnisse waren auch mit der Annahme in Einklang, daß das Diffusionsvermögen für Ca^{2+} mit steigendem Calciumgehalt abnimmt. Dies würde auch die hier festgestellten Beobachtungen erklären. Nach Tempern bei 1200°C können sich nur noch die NaOH-gefällten Proben mit der geringsten Calcium-Dotierung während des Abkühlens in ein Phasengemisch aus monokliner und kubischer Phase umwandeln. Nur dort ist der Calciumgehalt einerseits so gering, die Diffusionsgeschwindigkeit andererseits so groß, daß die Entmischung beim Abschrecken ermöglicht wird.

6 Kinetische Untersuchungen im System ZrO_2 - CaO

6.1 Zur Theorie der Auswertung

6.1.1 Allgemeine Betrachtungen

Die in Festkörpern ablaufenden Reaktionen und Phasenumwandlungen waren schon seit langem Gegenstand intensiver Untersuchungen, da sie im allgemeinen eng mit den technischen Anwendungsmöglichkeiten verknüpft sind. Kinetische Untersuchungen stellen ein wichtiges Hilfsmittel dar, um ein tieferes Verständnis der zugrunde liegenden Mechanismen zu erhalten.

Vergleicht man kinetische Untersuchungen an Reaktionen in Lösung mit Festkörperreaktionen, so zeigen letztere weit komplexere Zusammenhänge. Obwohl bei einer kritischen Betrachtung die meist recht einfachen Zeitgesetze für Reaktionen in Lösung Gesichtspunkte wie Lösungsmiteleinflüsse u.ä. kaum berücksichtigen, kann man hier auf die grundlegenden mechanistischen Schritte zurückschließen. Dies wird dadurch ermöglicht, daß Reaktanden und Produkte alle in einer untereinander identischen Form vorliegen und auch in ihren physikalisch-chemischen Parametern übereinstimmen. Im Festkörper hingegen reagieren nicht einzelne, identische Moleküle, sondern ein Konglomerat aus Kristalliten, die in ihren physikalisch-chemischen Parametern immer einer mehr oder weniger weit gestreuten Verteilung unterliegen. Diese Parameter werden dabei durch Einflüsse wie Habitus, Korngrößen, Versetzungsdichten, Verspannungen, Absättigung der Oberflächen mit anderen Substanzen usw. stark beeinflusst. Dies kompliziert kinetische Untersuchungen erheblich, da in ihrer chemischen Analyse identische Proben z.B. aufgrund verschiedener Herstellungsbedingungen bei kinetischen Untersuchungen stark voneinander abweichende Ergebnisse ergeben können. Die Zeit/Umsatzkurven stellen hier nur eine sehr grobe Beschreibung der Reaktion dar und erlauben nur in Ausnahmefällen eindeutige Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus. Im allgemeinen ist man auf die Anwendung von Zeitgesetzen angewiesen, die

den Kurvenverlauf richtig wiedergeben und die Abschätzung einer Brutto-Aktivierungsenergie erlauben, aber die komplexen Zusammenhänge nicht widerspiegeln.

Darüberhinausgehende Aussagen können nur dann getroffen werden, wenn zusätzliche Untersuchungsmethoden einen 'tieferen' Einblick in den Festkörper erlauben, wie z.B. Festkörper-NMR oder spektroskopische Methoden. Auch die hier durchgeführte Peakformanalyse ergibt über die bloße Zusammensetzung hinausgehende Informationen. Sehr lohnenswert im Bezug auf die theoretischen Ansätze wäre vermutlich ein Übergang zu einer statistischen Beschreibung der reagierenden Kristallite. Hierin sind die Chemiker allerdings auf die Hilfe der angrenzenden Fachgebiete angewiesen.

Die hier untersuchte Entstehung von monoklinem Zirkondioxid aus metastabilen Phasengemischen zeigt diese Problematik in aller Deutlichkeit auf. Auch hier können die gewonnenen Ergebnisse nur Teilaspekte der Umwandlung aufklären. Um eine Interpretation der experimentellen Daten zu ermöglichen, ist die Einführung von Näherungen und plausiblen Annahmen zur Vereinfachung der Zusammenhänge unumgänglich. Diese Näherungen müssen bei der Diskussion der Ergebnisse berücksichtigt werden, um Fehlschlüsse oder eine Überinterpretation zu vermeiden.

6.1.2 Zur Definition des Reaktionsgrades

6.1.2.1 Allgemeine Überlegungen

Der Reaktionsgrad stellt die zentrale Größe zur Beschreibung kinetischen Untersuchungen dar und verdient infolgedessen eine eingehende Betrachtung. Allgemein formuliert ist der Reaktionsgrad α zum Zeitpunkt t gleich

$$\alpha = \frac{\text{Reaktionsprodukt}(t)}{\text{Reaktionsprodukt}(t) + \text{bei } t \text{ noch nicht umgesetztes Ausgangsmaterial}}$$

und läuft vom Wert 0.0 bis zum Wert 1.0 bei vollständiger Umsetzung.

Die Ausgangssubstanzen für die kinetischen Reihen sind die im Abschnitt 5.2.1 näher beschriebenen, bei 500°C getemperten Pulverpräparate. Diese stellen ein Gemisch von undotiertem bzw. gering dotiertem tetragonalen und stark dotiertem kubischen Zirkondioxid dar. Bei Temperaturen unterhalb 1000°C befindet man sich bei undotiertem Zirkondioxid im Existenzbereich der monoklinen Phase. Auch bei Vorliegen einer Calciumdotierung stellt die monokline Phase in diesem Temperaturbereich ein thermodynamisch stabiles Reaktionsprodukt dar, wenn die Gesamtdotierung unterhalb von 20 Mol-% CaO liegt. Deshalb sind die obigen Phasengemische nicht stabil bezüglich der Bildung von monokliner Phase. Sie lassen sich beim erstmaligen Tempern der gefällten Hydroxide als metastabile Systeme darstellen. Bei längerem Glühen im Temperaturbereich von 500°C bis 1000°C setzt eine bei diesen Temperaturen irreversible Entmischung unter Bildung der monoklinen Phase ein. Da diese eine verschwindend geringe Löslichkeit für CaO besitzt, ist diese Entmischung bei Vorliegen einer Dotierung mit einem Calciumtransport verbunden. Im Gegensatz zum System MgO-ZrO_2 , in dem sich letztlich MgO abscheidet, verbleibt das Calciumoxid im Zirkondioxid. Es reichert sich hier vor allem in der kubischen Phase an, die mit CaO eine feste Lösung bildet. Die Phasengrenze liegt entsprechend dem Phasendiagramm bei 20 Mol-% CaO, im Sinn einer Verbindungsbildung CaZr_4O_9 . Die damit verbundene Überstruktur wird aber bei

Temperaturen um 1000°C erst nach Reaktionszeiten in der Größenordnung von 1000 h beobachtet.

Da sich nicht ausschließen läßt, daß bei der Phasentrennung zwischenzeitlich auch tetragonale Phasen unterschiedlicher Dotierung auftreten, ergeben sich mehrere mögliche Reaktionswege. Diese sind in der folgenden Abb. 23 dargestellt.

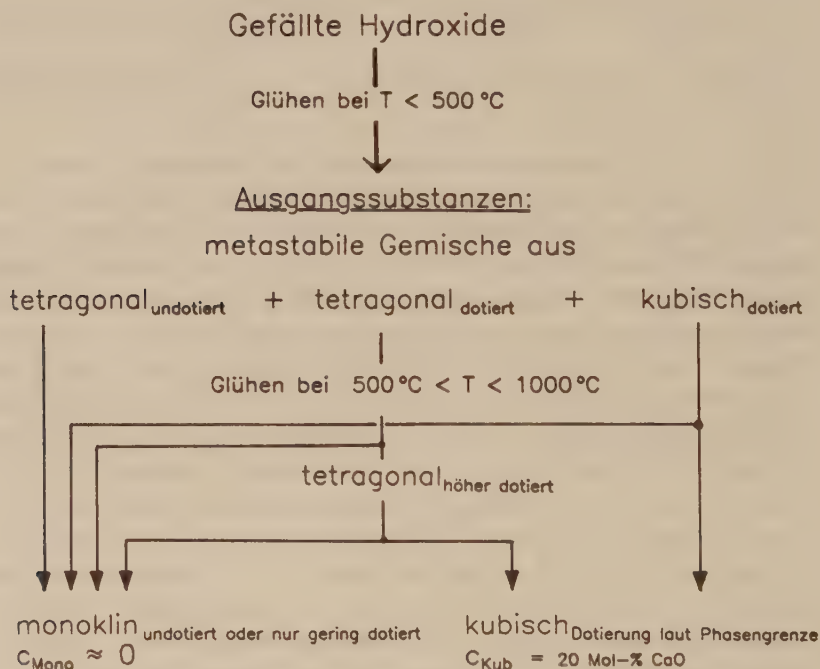


Abb. 23: Schematische Übersicht der möglichen Phasenumwandlungen bei der Entmischung der metastabilen Phasengemische in mit Calciumoxid dotiertem Zirkondioxid. Die Ausgangssubstanzen wurden durch Tempern der gefällten Hydroxide bei 500°C hergestellt. Die Umwandlung wurde durch Glühen der metastabilen Phasengemische im Existenzbereich der monoklinen Phase - $500^\circ\text{C} < T < 1000^\circ\text{C}$ - herbeigeführt.

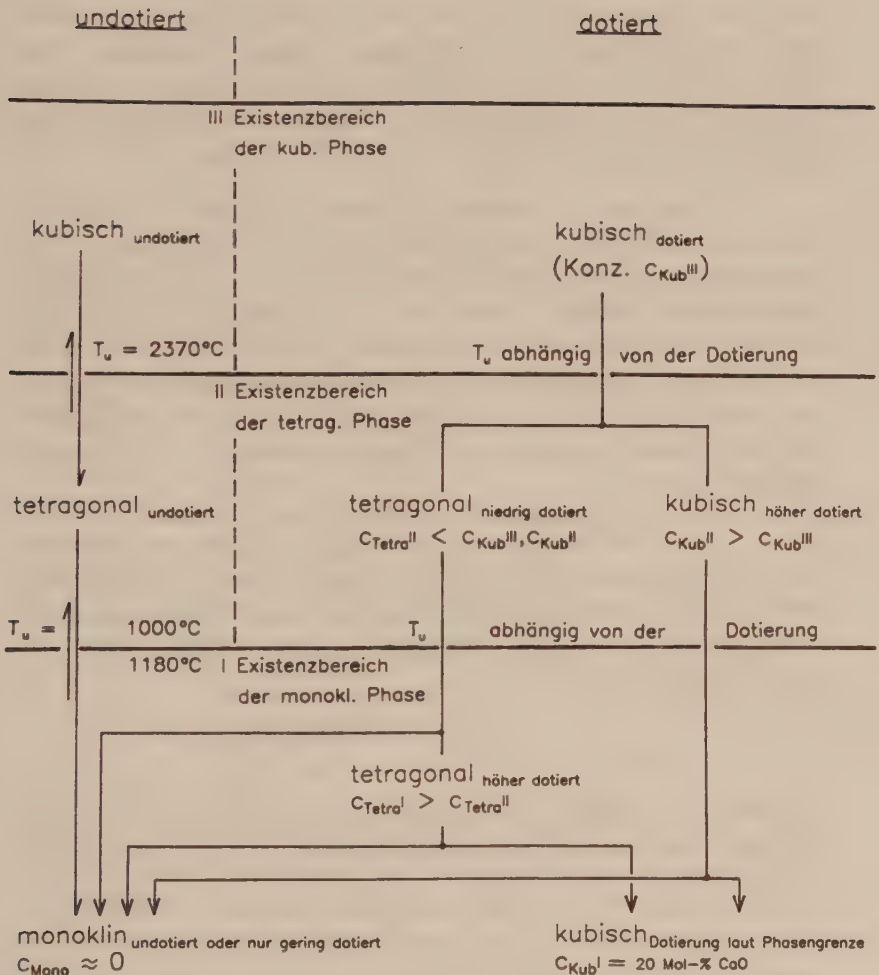


Abb. 24: Schematische Übersicht der möglichen Phasenumwandlungen in undotiertem und mit Calciumoxid dotiertem Zirkondioxid laut Phasendiagramm (29), d.h. bei Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes.

Zum Vergleich sind in Abb. 24 die im System CaO-ZrO_2 entsprechend dem Phasendiagramm ablaufenden Phasenumwandlungen beim Durchlaufen der verschiedenen Existenzbereiche gegenübergestellt. Dabei wird deutlich, daß die Zusammensetzung der metastabilen Phasengemische formal mit durch Glühen im Existenzbereich der tetragonalen Phase (II) dargestellten Proben identisch ist.

Bei den vorliegenden Dotierungen bestehen die Ausgangssubstanzen aus einem Mehrphasengemisch. Aus dem Schema in Abb. 23 wird deutlich, daß deshalb mit mehreren, parallel ablaufenden Umwandlungen gerechnet werden muß. Dies führt zu Komplikationen bei der Ableitung des Reaktionsgrades und der Interpretation der Umsatzkurven. Aufgrund der ähnlicheren Löslichkeiten für Calciumoxid sollte die Bildung der monoklinen Phase aus den tetragonalen Bereichen wesentlich leichter erfolgen, als in den höher dotierten kubischen Domänen.

Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich aus der Tatsache, daß mit röntgenografischen Untersuchungen nicht zwischen tetragonalen bzw. kubischen Eduktphasen und kubischen Produktphasen unterschieden werden kann. Der sich aus der obigen Definition ergebende Reaktionsgrad

$$\alpha = \frac{x_m + x_k}{x_k + x_t + x_m + x_k'}$$

ist daher experimentell nicht zugänglich. Stattdessen muß auf den folgenden Zusammenhang ausgewichen werden:

$$\alpha = \frac{x_m}{x_k + x_t + x_m + x_k'}$$

Der Nenner stellt die gesamte Probe dar, wenn keine amorphe Phase vorliegt. Der Reaktionsgrad entspricht dann dem Molenbruch der monoklinen Phase.

6.1.2.2 Berechnung des Reaktionsgrades aus Reflexintensitäten

Aus den Pulverdiffraktogrammen der Proben mittels Röntgen- und Neutronenbeugung sind als experimentelle Größen nur die Reflexintensitäten zugänglich. Im folgenden soll nun der Zusammenhang zwischen den Intensitäten und dem oben definierten Reaktionsgrad abgeleitet werden.

Bei einem Beugungsexperiment - kohärente, elastische Beugung - ist die Intensität der auftretenden Reflexe unter Vernachlässigung von Absorptionseffekten mit dem folgenden physikalischen Zusammenhang zu beschreiben:

$$I_k = V * C * \frac{1}{V_{el}} * |F_k|^2 * LPG * M_k$$

dabei gilt:

I_k	Intensität des k'ten Reflexes
V	streuendes Volumen
C	geräteabhängige Proportionalitätskonstante
V_{el}	Volumen der Elementarzelle
$1/V_{el}$	Anzahl der Elementarzellen pro Volumeneinheit
$ F _k$	Betrag des Strukturfaktors des k'ten Reflexes
LPG	Produkt aus Lorentz-, Polarisations- und Geometriefaktor; Pol.-faktor nur für Röntgenbeugung
M_k	Multiplizität des Reflexes

siehe auch (54), (55)

Die Absorptionseinflüsse wurden nicht berücksichtigt, da sie bei der Untersuchung von homogenen Pulverpräparaten in Zählrohrgeometrie sowie bei der Verwendung von Neutronenstrahlung bei der hier vorliegenden chemischen Zusammensetzung keine Rolle spielen. Aus der obigen Formel läßt sich entnehmen, daß die Intensität der gebeugten Strahlung dem streuenden Volumen der Probe proportional ist - vorausgesetzt, das Volumen wird nicht durch die Abmessungen des Primärstrahls begrenzt. Da dieser Zusammenhang natürlich auch für eine in einem Gemisch vorliegende Substanz gilt, kann man das Volumen der i'ten Komponente aus der Intensität ihres k'ten Reflexes folgendermaßen bestimmen:

$$v_i = \frac{I_{ik}}{C / V_{El}^2 * |F_{ik}|^2 * LPG_{ik} * M_{ik}}$$

Der Nenner entspricht dabei im Prinzip dem Streuvermögen eines Einheitsvolumens, d.h. mit $V = 1.0 \text{ cm}^3$ kann man ersetzen:

$$I_{ik}^{\circ} = C / V_{El}^2 * |F_{ik}|^2 * LPG_{ik} * M_{ik}$$

Setzt man diesen Ausdruck in die obige Formel ein, so erhält man

$$v_i = \frac{I_{ik}}{I_{ik}^{\circ}}$$

Berechnet man mit diesem Zusammenhang die Volumina der verschiedenen Komponenten, so kann man daraus bereits einen Reaktionsgrad α_v im Bezug auf die Auswertung von kinetischen Untersuchungen formulieren. Dieser bezieht sich auf die Volumenanteile.

$$\alpha_v = \frac{v_m}{v_k + v_t + v_m} = \frac{I_m / I_m^{\circ}}{I_k / I_k^{\circ} + I_t / I_t^{\circ} + I_m / I_m^{\circ}}$$

Wären die Molvolumina aller beteiligten Phasen gleich groß, so wäre α_v bereits identisch mit dem gesuchten α . Bei verschiedenen Molvolumina müssen die Volumenanteile noch in Mol Formeleinheiten umgerechnet werden:

$$x_i = v_i * g_i \quad \text{mit} \quad g_i = Z_i / V_{El_i}$$

Z_i Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle

Der gesuchte Reaktionsgrad läßt sich damit prinzipiell mit folgender

Formel aus den Intensitäten berechnen:

$$\alpha = \frac{I_m/I_m^\circ * g_m}{I_k/I_k^\circ * g_k + I_t/I_t^\circ * g_t + I_m/I_m^\circ * g_m}$$

Da sich I_t und I_k für keinen Reflex der beiden Phasen unabhängig voneinander bestimmen lassen, muß der obige Ausdruck noch mittels einiger Näherungen vereinfacht werden.

Für die weitere Auswertung soll sich nun I_m auf die Intensität des $11\bar{1}$ -Reflexes der monoklinen Phase, I_t auf die des 101 -Reflexes der tetragonalen und I_k auf die des 111 -Reflexes der kubischen Phase beziehen. Für diese Reflexe sind in der Tabelle 19 die I° -Werte in relativen Einheiten sowie die g_i -Faktoren aufgelistet. Wie man daraus entnehmen kann, sind g_t und g_k auch für geringe Variationen von g_k durch verschiedene Dotierungsgrade zahlenmäßig praktisch identisch. Deshalb kann von den getrennten Phasenanteilen, deren Bestimmung aufgrund der Reflexüberlappung nicht möglich ist, auf einen gemeinsamen Phasenanteil an kubischer und tetragonaler Phase übergegangen werden:

mit $g_{kt} = g_k \approx g_t$ erhält man

$$x_{kt} = (I_k + I_t) / I_{kt}^\circ * g_{kt} \quad \text{mit}$$

$$I_{kt}^\circ = \frac{V_t}{V_t + V_k} * I_t^\circ + \frac{V_k}{V_t + V_k} * I_k^\circ \quad (1)$$

Da V_t und V_k aber experimentell getrennt nicht zu ermitteln sind, scheint der abgeleitete Ausdruck auf den ersten Blick unbrauchbar zu sein. Weiterhin kompliziert sich der Zusammenhang noch durch die Tatsache, daß die Streukraft der kubischen Phase mit zunehmendem Calciumgehalt sinkt (vgl. Tabelle 19).

Tabelle 19: Zur Ableitung des Reaktionsgrades

Kristallografische Beschreibung der Strukturen siehe Tabelle 7
Gittermetrik für monoklines Zirkondioxid nach (58)

Anzahl der Formeleinheiten pro Volumen:

	kubische	tetrag.	monokline	Phase
a	512.5	360.0	514.8	pm
b			519.9	pm
c		520.0	531.9	pm
β			99° 17'	
z	4	2	4	
V_{El}	134.6	67.4	140.6	* 10^6 pm ³
$g_i = \frac{z}{V_{El}}$	2.97	2.97	2.85	* $10^{-8} \frac{\text{Mol}}{\text{pm}^3}$

Berechnete theoretische Intensitäten - Programm 'Lazy-Pulverx' (50)

Berechnet entsprechend der Formel $I^\circ = |F|^2 * LPG * M / V_{El}^2$

F Strukturfaktor

LPG Produkt aus Lorentz-,Polarisations- und Geometrie-
 faktor

M Flächenmultiplizität

Wellenlängen: $\lambda_X = 154.18$ pm, $\lambda_{NB} = 239.65$ pm

	$I^\circ - NB$	$I^\circ - X$
111k 0% CaO	218.9	998.5 rel.Einh.
10% CaO	206.2	924.6
20% CaO	193.6	850.6
101t	217.3	991.1
111m	106.7	440.1

Diese Abnahme der Streukraft in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad kann aber hinreichend genau mittels einer Ausgleichsgeraden über die in Tabelle 19 aufgeführten theoretischen Intensitäten berücksichtigt werden. Dabei ergeben sich die folgenden Zusammenhänge:

Neutronenbeugung

$$I^{\circ}_k = -126.5 * x_{Ca} + 218.9 \quad \text{rel. Einheiten}$$

Röntgenbeugung

$$I^{\circ}_k = -739.5 * x_{Ca} + 998.5 \quad \text{rel. Einheiten}$$

Der Achsenabschnitt entspricht dabei der Intensität der undotierten Phase. Wie aus Tabelle 19 ersichtlich ist, gilt:

$$I^{\circ}_{k_{\text{undot.}}} = IC \approx I^{\circ}_t$$

IC Achsenabschnitt

SP Steigung der Geradengleichung

x_{Ca} Dotierungsgrad der im Gemisch vorliegenden
 kubischen Phase

Für die nur gering oder nicht dotierten tetragonalen Phasen, sowie die undotierten monoklinen Phasen bleibt dieser Zusammenhang zwischen Calciumgehalt und Reflexintensitäten unberücksichtigt.

Unter der Voraussetzung, daß das gesamte Calcium in der kubischen Phase angereichert wird, ergibt sich deren Dotierung zu

$$x_{Ca} = [Ca]^{\circ} / (V_k / (V_k + V_t + V_m))$$

$[Ca]^{\circ}$ durchschnittliche Dotierung der gesamten Probe

$V_k / (V_k + V_t + V_m)$ Volumenanteil der kubischen Phase

In (1) eingesetzt erhält man

$$I_{kt}^{\circ} = \frac{V_t}{V_t + V_k} I_t^{\circ} + \frac{V_k}{V_t + V_k} \cdot SP \cdot \frac{[Ca]^{\circ}}{\frac{V_k}{V_k + V_t + V_m}} + \frac{V_k}{V_t + V_k} \cdot IC$$

und mit $I_t^{\circ} \approx IC$ ergibt sich

$$I_{kt}^{\circ} = \frac{V_t + V_k}{V_t + V_k} \cdot IC + SP \cdot \frac{[Ca]^{\circ}}{\frac{V_t + V_k}{V_k + V_t + V_m}}$$

$$I_{kt}^{\circ} = SP \cdot [Ca]^{\circ} / \frac{V_t + V_k}{V_k + V_t + V_m} + IC \quad (2)$$

Die gemeinsame Intensität der überlagerten Reflexe der tetragonalen und kubischen Phase hängt in Gleichung (2) nur noch von der Summe ihrer Volumenanteile ab. Dies wird durch die nahezu lineare Abhängigkeit von I_k° vom Dotierungsgrad, sowie den praktisch identischen Werten von I_k° und I_t° für undotiertes Zirkondioxid bedingt. Damit kann umgekehrt aus den Intensitäten der überlagerten Reflexe der gemeinsame Volumenanteil bestimmt werden. Jetzt kann der Reaktionsgrad nach der untenstehenden Formel aus den experimentellen Daten berechnet werden.

$$\alpha = \frac{I_m / I_m^{\circ} \cdot g_m}{I_{kt} / I_{kt}^{\circ} \cdot g_{kt} + I_m / I_m^{\circ} \cdot g_m}, \quad I_{kt}^{\circ} = f(\alpha)$$

$$\alpha = \frac{I_m}{I_m + I_{kt} \cdot f} \quad \text{mit} \quad f = \frac{I_m^{\circ}}{I_{kt}^{\circ}} \cdot \frac{g_{kt}}{g_m} \quad (3)$$

Setzt man (2) in (3) ein und löst nach α auf, so erhält man einen sehr unübersichtlichen Ausdruck. Eine Berechnung von α ist damit zwar im Prinzip möglich, aber unangenehm. Glücklicherweise konvergiert eine iterative Berechnung nach dem untenstehenden Schema gegen dieselben Werte, die sich aus der ausführlichen Berechnung ergeben. Aus diesem Grund konnte auf eine mathematische Überprüfung der Konvergenz verzichtet werden. Die Genauigkeit der Iteration kann über die Wahl des Abbruchkriteriums bestimmt werden. Für $\epsilon = 0.000001$ sind im allgemeinen weniger als 10 Iterationsschritte nötig.

$$\alpha_V^0 = 0.0$$

$$\alpha_V^{r+1} = \frac{I_m}{I_m + I_{kt} * f(\alpha_V^r)} \quad \text{mit}$$

$$f(\alpha_V^r) = \frac{I_m^0 / \left(\frac{SP * [Ca]^0}{1 - \alpha_V^r} + IC \right)}{I_m^0 / \left(\frac{SP * [Ca]^0}{1 - \alpha_V^r} + IC \right)}$$

$$\alpha_V^{\text{end}} = \alpha_V^{r+1} \quad , \text{wenn} \quad |\alpha_V^{r+1} - \alpha_V^r| < \epsilon$$

$$\alpha = \frac{I_m}{I_m + I_{kt} * f(\alpha_V^{\text{end}}) * g_{kt}/g_m} \quad , \quad g_{kt}/g_m = 1.042$$

Zur Bestimmung des Reaktionsgrades genügen jetzt als experimentelle Größen die Intensität des 11I-Reflexes der monoklinen Phase, die gemeinsame Fläche des 101-Reflexes der tetragonalen sowie des 111-Reflexes der kubischen Phase und die durchschnittliche Dotierung des Probenmaterials.

Im Rahmen einer Berechnung des Reaktionsgrades entsprechend der abgeleiteten Formel bleiben also Umwandlungen zwischen kubischer und tetragonaler Phase prinzipiell nicht nachweisbar. α beschreibt lediglich die Zunahme des monoklinen Anteils. Da dieser aber sowohl durch die Umwandlung tetragonaler als auch kubischer Bereiche zunehmen kann, ergibt sich α eigentlich als Summe zweier oder noch mehr parallel ablaufender Reaktionen. Aus diesem Grund wird sich eine mechanistische Deutung des zeitlichen Verlaufs von α als sehr problematisch erweisen.

In der Literatur wird bei der Betrachtung von Phasenumwandlungen in dotiertem Zirkondioxid auf die komplexen Reaktionswege in einem Dreiphasensystem kaum eingegangen. Im Vergleich dazu erscheint die obige Ableitung, insbesondere die Berücksichtigung des sich ändernden Dotierungsgrades der kubischen Phase, als relativ umständlich. Doch selbst wenn die damit erzielten Korrekturen klein gegen die experimentellen Fehler sind, sollte das Einschleppen von vermeidbaren objektiven Fehlern unbedingt vermieden werden. Die Unterschiede sollen im folgenden am Beispiel einiger fiktiver Reflexintensitäten überprüft werden:

fiktive Intensitäten		Abhängigkeit von I_k^0 vom Ca-Gehalt			
		unberücksichtigt		berücksichtigt	
I_m	I_{kt}	$\alpha_{\text{unkorr.}}$	Dot.	$\alpha_{\text{korrr.}}$	Dot.
5	50	0.18	6.1	0.17	6.0
10	45	0.33	7.5	0.31	7.2
20	30	0.59	12.2	0.57	11.6
30	20	0.77	21.7	0.74	19.2
40	10	0.83	29.4	0.80	25.0

$\alpha \cdot 100$ entspricht dem Anteil an monokliner Phase in Mol-%, 'Dot.' gibt die gemittelte Dotierung der nicht monoklinen Bereiche an. In dem Beispiel wurde eine Ausgangsdotierung von 5.0 Mol-% CaO sowie die Verwendung von Röntgenstrahlung angenommen. Im einen Fall wurde die Änderung der Reflexintensitäten mit steigendem Calciumgehalt der kubischen Phase berücksichtigt, im anderen Fall nicht. Die Differenz der α -Werte ist nicht sehr groß, nimmt aber mit steigendem Reaktionsgrad zu. Der sich aus dem Reaktionsgrad nach der Formel

$$\text{Dot. der Kub. Phase} = \frac{[\text{Ca}]^{\circ}}{1.0 - \alpha}$$

ergebende gemittelte Dotierungsgrad der nicht monoklinen Bereiche reagiert mit zunehmenden α -Werten immer empfindlicher auf die Differenzen. Gegen Ende der Reaktion sollten nur mehr monokline und kubische Phase vorliegen. Damit könnte man über die obige Formel die Phasengrenzkonzentration abschätzen. Wird die beschriebene Korrektur außer Acht gelassen, so würde man fehlerhafte Dotierungsgrade und damit auch falsche Phasengrenzen erhalten.

6.1.2.3 Überprüfung der Anwesenheit von amorpher Phase

Zuletzt soll noch auf ein allgemeines Problem bei der Bestimmung von Phasenzusammensetzungen aus Reflexintensitäten eingegangen werden, nämlich die Anwesenheit von amorphen Phasen. Bei der Herleitung des Reaktionsgrades wurde vorausgesetzt, daß keine amorphen Phasen auftreten. Im anderen Fall wäre der Nenner der Ausgangsgleichung keine korrekte Beschreibung der gesamten Probe. Bezüglich des Auftretens einer amorphen Phase lassen sich prinzipiell zwei Möglichkeiten unterscheiden. Ist die amorphe Phase an der Reaktion nicht beteiligt und ihr Anteil bleibt während der gesamten Umwandlung konstant, so führt dies nur zu einem Korrekturfaktor für die α -Werte bzw. zu fehlerhaften Dotierungen für die nicht monoklinen Bereiche. Fatal würde es sich allerdings auf die Bestimmung des Reaktionsgrades auswirken, wenn amorphe Phase

während der Reaktion zusätzlich in kristallines Produkt umgewandelt würde. In diesem Fall müßte man auf die Anwendung eines inneren Standards ausweichen (11). Dieses Vorgehen bedeutet aber bei der Vielzahl von Proben einen hohen experimentellen Aufwand und wäre in der Aussagekraft hier durch den Wasserverlust und die damit mangelnde Gewichtskonstanz der Proben beeinträchtigt.

Aus diesem Grund mußte sichergestellt werden, daß die Auswertung mittels des abgeleiteten Reaktionsgrades nicht durch die Anwesenheit von amorphen Anteilen in Frage gestellt wird. Zu diesem Zweck soll der Nenner von Gleichung (3) genauer untersucht werden. Bei Abwesenheit von amorphen Phasen wäre er konstant. Vernachlässigt man in erster Näherung die Abhängigkeit des Verhältnissfaktors vom Calciumgehalt der kubischen Bereiche, so erhält man also zwischen den absoluten Intensitäten von Edukten und Produkt eine lineare Beziehung. Es gilt

$$I_m + I_{kt} * f(\alpha) * g_{kt}/g_m = \text{konstant} = C$$

$$\text{mit} \quad f(\alpha) \approx f' = \text{konstant}$$

$$I_m = -1.0 * f' * g_{kt}/g_m * I_{kt} + C$$

$$I_m = f'' * I_{kt} + C$$

Trägt man in diesem Sinn die Peakflächen des 11 $\bar{1}$ -Reflexes der monoklinen Phase gegen die gemeinsame Intensität des 111k/101t auf, so ergeben sich bei den Neutronenbeugungsaufnahmen Ausgleichsgeraden mit hoher Korrelation. Diese sind in den Abb. 25 und 26 dargestellt. Auch aus den Röntgenaufnahmen lassen sich Ausgleichsgeraden berechnen, allerdings mit etwas schlechteren Korrelationskoeffizienten. Dies liegt in der höheren Empfindlichkeit der Pulverdiffraktogramme im Bezug auf experimentelle Schwankungen begründet. Berücksichtigt man aber die bei der Verwendung von absoluten Intensitäten verbleibende Unsicherheit, so stehen die Beträge der ermittelten Steigungen in guter Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten Faktoren:

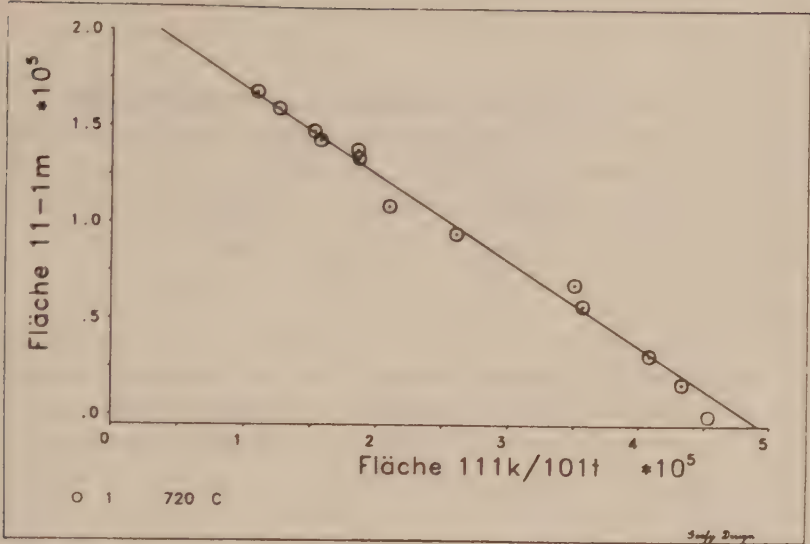


Abb. 25: Korrelation der Reflexintensitäten aus Neutronenbeugungsaufnahmen; kinetische Reihe bei 720°C, 3.8 Mol-% CaO
Steig.= -0.449 (16) Achs.= 2.16E5 (4) Korr.= 0.9940

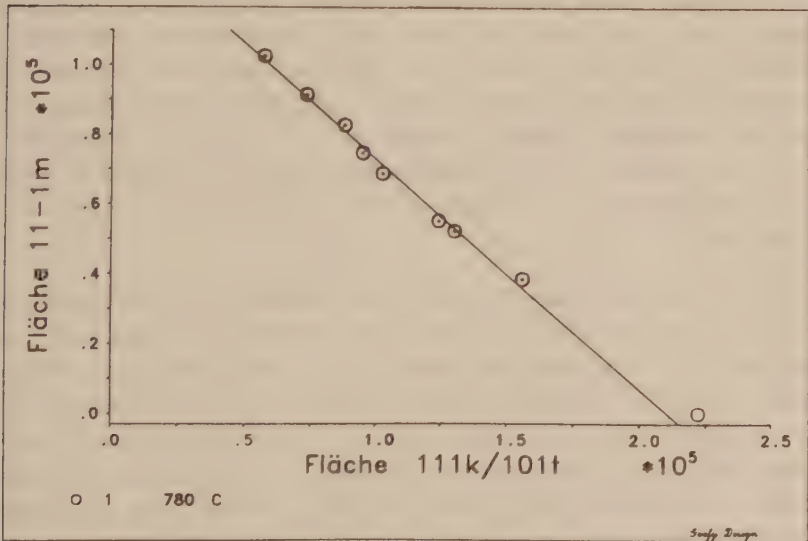


Abb. 26: Korrelation der Reflexintensitäten aus Neutronenbeugungsaufnahmen; kinetische Reihe bei 780°C, 3.9 Mol-% CaO
Steig.= -0.661 (24) Achs.= 1.39E5 (3) Korr.= 0.9962

	Röntgenbeugung	Neutronenbeugung
Berechnet		
[Ca] _{kt} = 0 %	0.459	0.508
[Ca] _{kt} = 20%	0.539	0.574
Gefunden		
700°C	0.552 (0.942)	-
720°C	0.444 (0.977)	0.449 (0.994)
780°C	0.590 (0.953)	0.661 (0.996)
Mittelwert	0.519	0.555

In Klammern sind die Korrelationskoeffizienten der Ausgleichsgeraden angegeben.

Diese Übereinstimmung läßt den Schluß zu, daß an den Umwandlungen keine nennenswerten Mengen an amorpher Phase beteiligt sind. Da zudem die über den Reaktionsgrad berechneten Dotierungsgrade von Temperproben mit den bekannten Phasendiagrammen gut übereinstimmen, sollten auch keine großen Mengen an inertem, amorphen Material vorliegen. Der nach der abgeleiteten Formel (3) berechnete Reaktionsgrad stellt also eine sinnvolle Größe zur Beschreibung der Phasenumwandlung der hier untersuchten Proben dar.

Definitionsgemäß sollte der Reaktionsgrad am Ende der Reaktion den Wert 1.0 erreichen. Eine vollständige Umsetzung des gesamten Probenvolumens ist allerdings nur bei undotierten Proben möglich. Bei Ca-haltigen Proben ist das Ende der Umwandlung erreicht, wenn die Calciumkonzentration in der verbleibenden kubischen Phase die Grenzkonzentration erreicht hat. Der maximal mögliche Reaktionsgrad hängt somit von der Dotierung der Ausgangssubstanz ab und ergibt sich zu

$$\alpha^{\infty} = 1.0 - \frac{[\text{Ca}]^{\circ}}{[\text{Ca}]_{\text{Phasengrenze}}}$$

Für einen Vergleich von kinetischen Reihen mit unterschiedlichem Calciumgehalt der Ausgangssubstanzen muß dies berücksichtigt werden. Dies kann z.B. durch die Bildung eines reduzierten Reaktionsgrades α_{korr} erfolgen, der sich aus α folgendermaßen ergibt:

$$\alpha_{\text{korr}} = \frac{\alpha}{\alpha^{\infty}}$$

Nachteilig ist hier allerdings, daß sowohl die Unsicherheit in der Ausgangsdotierung als auch bei der Festlegung der Phasengrenze eingeht. Bezüglich der Verwendung in Zeitgesetzen ist dieser reduzierte Reaktionsgrad hier problematisch. Sein Einsatz ist eigentlich nur korrekt, wenn die unvollständige Reaktion auf einen inerten Anteil zurückgeführt werden kann. Im vorliegenden Fall erwächst die unvollständige Umsetzung aber aus der Schwierigkeit, eine kubische Produktphase von den Edukten zu unterscheiden. Diese Problematik wird im Abschnitt 6.3 nochmals aufgegriffen.

6.1.3 Neutronenbeugung - Röntgenbeugung im Vergleich

Zur Bestimmung des Reaktionsgrades diene als Standardmethode die Auswertung der entsprechenden Peakflächen von Pulverdiffraktogrammen mittels Röntgenbeugung. Die dabei auftretenden Probleme bei der Bestimmung der Phasenzusammensetzung wurden in den vorangegangenen Abschnitten bereits deutlich. Von zwei ausgewählten kinetischen Reihen (bei 720°C und 780°C) konnten am Forschungsreaktor des Instituts 'Laue-Langevin' in Grenoble Neutronenbeugungsaufnahmen angefertigt werden.

Obwohl die Neutronenbeugungsaufnahmen wesentlich mehr Information vermitteln, konnte auch hier die Phasenzusammensetzung aufgrund der sehr starken Reflexverbreiterung nicht zweifelsfrei ermittelt werden. Eine quantitative Aufspaltung in die Anteile der tetragonalen und kubischen Phase war nicht möglich. Infolge der größeren Intensität des 102-Reflexes der tetragonalen Phase konnte deren Anwesenheit aber zumindest qualitativ überprüft werden. Unter Anwendung gewisser Näherungen kann deren Auftreten sogar quantitativ verfolgt werden.

Weitere Vorteile ergeben sich aus der wesentlich größeren Wellenlänge von 240-250 pm. Durch die höhere Auflösung können die Reflexlagen wesentlich genauer bestimmt werden und die Berechnung der Gitterkonstanten aus wenigen Reflexen ergibt bereits sehr zuverlässige Werte. Dadurch ist es möglich, die Änderung der Reflexlagen während der Umwandlung zu diskutieren. Weiterhin begünstigt eine größere Wellenlänge die Größe der Halbwertsbreitenänderung bei Auftreten von Teilchengrößen- und Verspannungseffekten.

Da diese Vorteile der Neutronenbeugung einen tieferen Einblick in die verschiedenen Aspekte der ablaufenden Phasenumwandlungen vermitteln, sollen im Anschluß zuerst die Neutronenbeugungsuntersuchungen und ihre Ergebnisse dargestellt werden. Die daraus zu ziehenden Schlüsse können dann bei der Auswertung der Routineuntersuchungen berücksichtigt werden.

6.2 Ergebnisse der Neutronenbeugungsuntersuchungen

6.2.1 Qualitative Auswertung der Aufnahmen

In der begrenzten Meßzeit, die am Forschungsreaktor des Instituts 'Laue-Langevin' in Grenoble zur Verfügung gestellt wurde, konnten nur zwei kinetische Reihen - 720°C und 780°C Reaktionstemperatur - mittels Neutronenbeugung untersucht werden. Die Ausgangssubstanzen wurden bei 500°C vorbehandelt und enthielten eine Calciumdotierung von 3.8 Mol-% CaO (720°C) bzw. 3.9 Mol-% CaO (780°C), vgl. 4.3 . Die Proben wurden durch Abkühlen an der Luft abgeschreckt und bei Raumtemperatur vermessen.

Der Aufbau des Experiments 'D1B' entspricht Debye-Scherrer-Geometrie. Die Wellenlänge wurde über Eichaufnahmen mit Aluminiumoxid zu 251.273 pm bei einer Nullpunktverschiebung von -0.183 °2 θ bestimmt.

In den Abb. 27 bis 30 sind jeweils zwei Winkelbereiche der Pulverprofile der Proben der beiden kinetischen Reihen dargestellt. Alle Aufnahmen eines Winkelbereichs sind dabei auf eine gemeinsame Ordinate normiert. Deutlich ist die Abnahme der Intensität des 111k/101t bzw. das Anwachsen des 111m und 11 $\bar{1}$ m mit zunehmender Reaktionszeit zu beobachten. Weit weniger exakt läßt sich die Abnahme des einzigen, nicht mit den Reflexen des kubischen Anteils überlagerten, 102-Reflexes der tetragonalen Phase verfolgen. Im Vergleich zu den daneben entstehenden monoklinen Reflexen zeigt er nur eine geringe Intensität. Deshalb ist eine quantitative Betrachtung dieses Peaks nur unter Zuhilfenahme einiger Näherungen möglich. Qualitativ kann man aber bereits feststellen, daß die Größe des Peaks mit zunehmender Temperdauer abnimmt und bei einem Reaktionsgrad von $\alpha = 0.5-0.6$ auf einen Bruchteil der ursprünglichen Intensität abgesunken ist. Dies deutet daraufhin, daß der Anteil der tetragonalen Phase mit zunehmender Reaktionsdauer stark abnimmt und zu diesem Zeitpunkt nur noch geringe Mengen in dieser Form vorliegen.

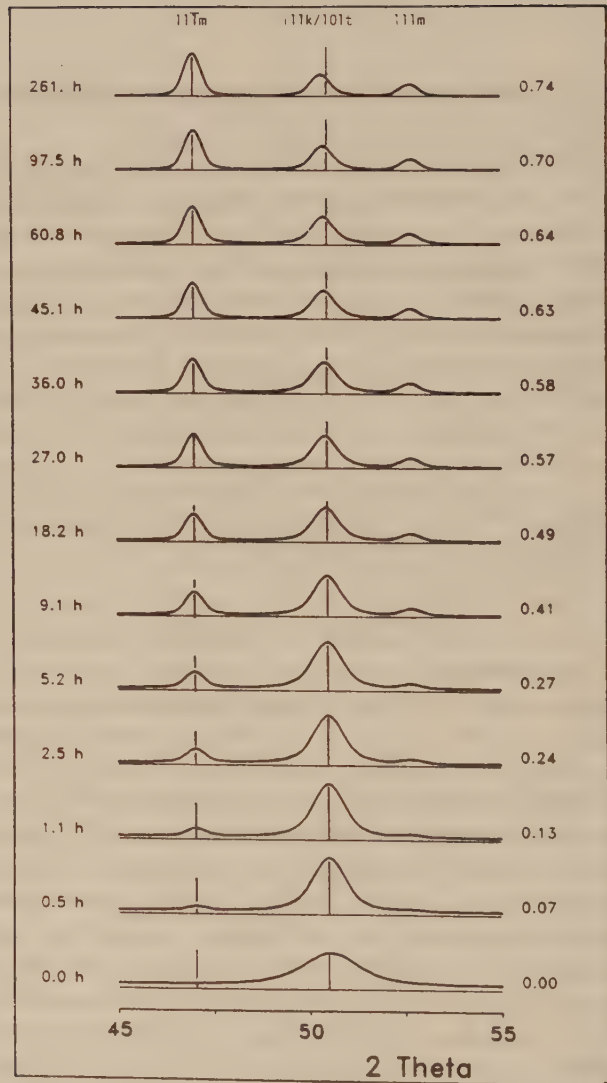


Abb. 27: Ausschnitt aus den Neutronenbeugungsaufnahmen der kinetischen Reihen bei 720°C; 3.8 Mol-% CaO
 Umwandlung der metastabilen Phasengemische (k/t) in die monokline Phase (m)
 Links ist die Reaktionszeit in h, rechts der Reaktionsgrad angegeben; $\alpha \cdot 100$ entspricht dem Anteil an monokliner Phase in Mol-%

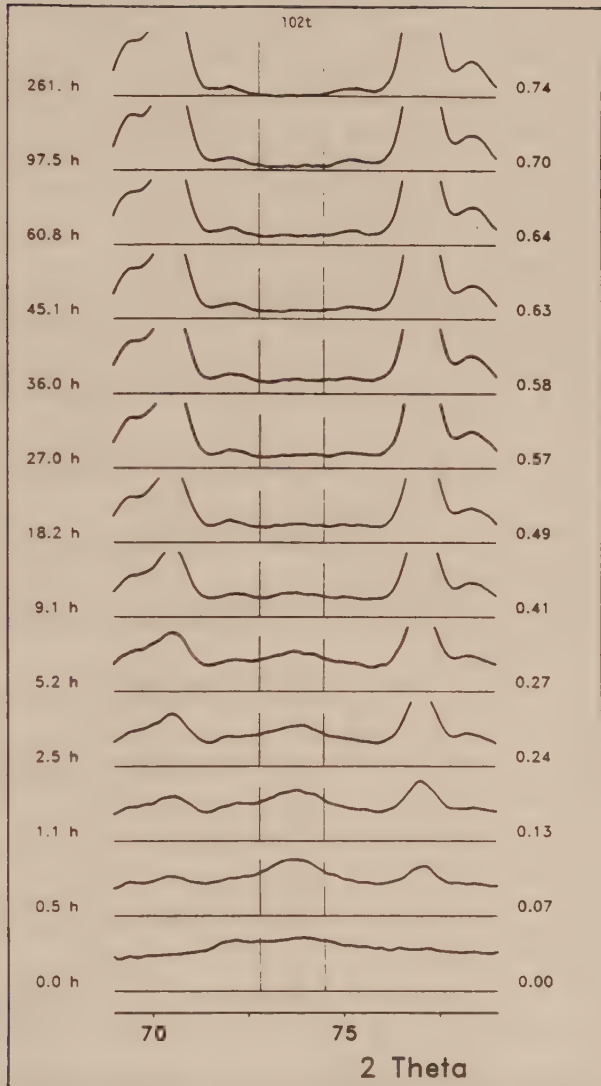


Abb. 28: Ausschnitt aus den Neutronenbeugungsaufnahmen der kinetischen Reihen bei 720°C; 3.8 Mol-% CaO
 Umwandlung der metastabilen Phasengemische (k/t) in die monokline Phase (m)
 Links ist die Reaktionszeit in h, rechts der Reaktionsgrad angegeben; $\alpha \cdot 100$ entspricht dem Anteil an monokliner Phase in Mol-%

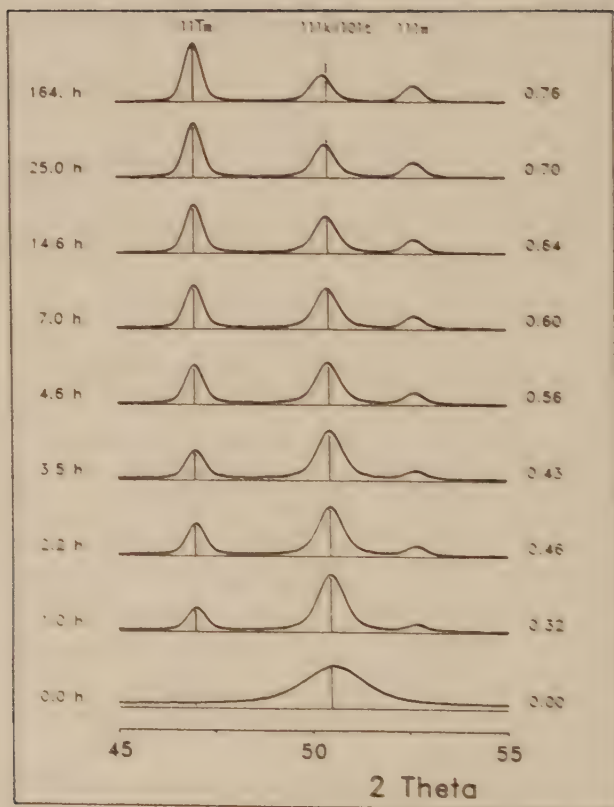


Abb. 29: Ausschnitt aus den Neutronenbeugungsaufnahmen der kinetischen Reihen bei 780°C; 3.9 Mol-% CaO
Umwandlung der metastabilen Phasengemische (k) in die monokline Phase (m)
Links ist die Reaktionszeit in h, rechts der Reaktionsgrad angegeben; $\alpha \cdot 100$ entspricht dem Anteil an monokliner Phase in Mol-%

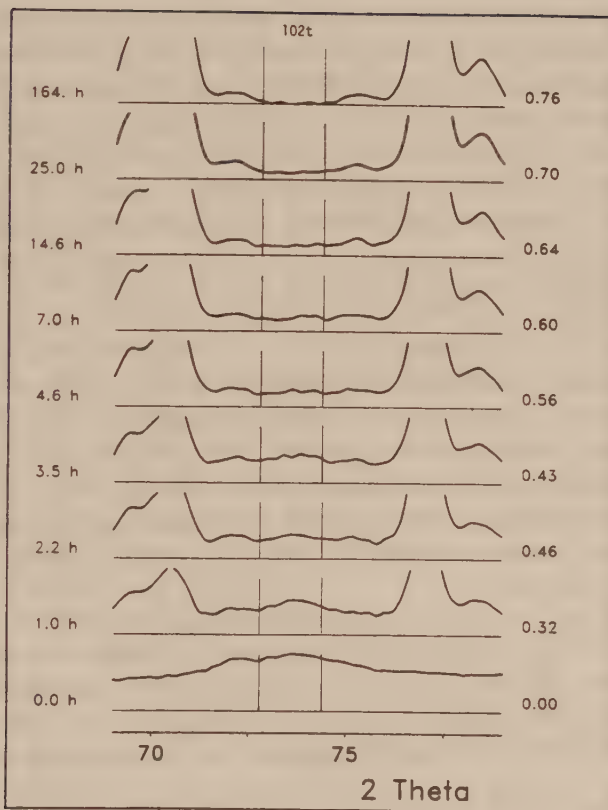


Abb. 30: Ausschnitt aus den Neutronenbeugungsaufnahmen der kinetischen Reihen bei 780°C; 3.9 Mol-% CaO
Umwandlung der metastabilen Phasengemische (k/t) in die monokline Phase (m)
Links ist die Reaktionszeit in h, rechts der Reaktionsgrad angegeben; $\alpha \cdot 100$ entspricht dem Anteil an monokliner Phase in Mol-%

Die im Abschnitt 5.2.1.2 diskutierte Form des 102-Reflexes der tetragonalen Phase, die auf die Anwesenheit verschieden dotierter Bereiche schließen läßt, verschwindet bereits nach dem ersten Tempern bei erhöhter Temperatur. Dies könnte mit unterschiedlichen Umwandlungsgeschwindigkeiten der verschieden dotierten tetragonalen Bereiche erklärt werden. Der bei kleineren 2 θ -Werten befindliche Bereich des 102t sinkt in seiner Intensität wesentlich schneller. Dies entspricht einem bevorzugten Zerfall der tetragonalen Phase mit der größeren c-Achse. Mit zunehmendem Calciumgehalt nähert sich die tetragonale Phase der kubischen Symmetrie, wobei sich die c-Achse verkürzt. Daraus folgt, daß die gering oder nicht dotierten Bereiche für diesen Effekt verantwortlich sind. Der schnellere Zerfall dieser Bereiche erscheint auch plausibel, da hier die Umwandlung in die monokline Phase kaum durch damit verbundene Diffusionsvorgänge gebremst wird.

Auffällig ist auch die sehr starke Abnahme der Reflexbreiten der aufeinander fallenden kubischen und tetragonalen Peaks. Dies deutet zum einen auf Teilchengrößeneffekte, wird aber auch durch die - mit zunehmender Reaktionszeit geringer werdende - Streuung der Gitterkonstanten der unterschiedlich dotierten tetragonalen Phasen bewirkt werden. Auf diese Tatsache wird im Abschnitt 6.2.4 bei der Analyse der Reflexform noch genauer eingegangen.

Deutlich zu erkennen ist außerdem eine Verschiebung der Reflexlage des 11k/10lt mit zunehmendem Reaktionsgrad. Diese Änderung der Linienlage wird durch den ansteigenden Calciumgehalt des kubischen Anteils bedingt, der das aus der gebildeten monoklinen Phase ausgeschiedene Ca²⁺ aufnehmen muß.

6.2.2 Abschätzung des Anteils an tetragonaler Phase

Wie aus den Abb. 28 und 30 ersichtlich ist, kann die Fläche des 102-Reflexes der tetragonalen Phase nicht eindeutig bestimmt werden. Dies wird durch eine ausgedehnte Überlappung mit benachbarten Reflexen der entstehenden monoklinen Phase verhindert. Da der 102t der einzige Reflex der tetragonalen Phase in dem aufgenommenen Winkelbereich ist, der nicht durch Reflexe der kubischen Phase überlagert wird, wird dadurch eine zweifelsfreie Aufspaltung in die Anteile der tetragonalen und kubischen Phase verhindert. Unter Zuhilfenahme einiger Näherungen konnte der Anteil der tetragonalen Phase aber zumindest in Relation mit dem gemeinsamen Anteil der kubisch/tetragonalen Bereiche gesetzt werden.

Zu diesem Zweck wurde die Bestimmung der Peakfläche des 102t auf das in den Abb. 28 und 30 angedeutete Intervall von 72.8 bis 74.4 $^{\circ}2\theta$ beschränkt. In diesem Bereich sollten die Beiträge der benachbarten monoklinen Reflexe zu vernachlässigen sein. Der Untergrund läßt sich infolge der Reflexüberlappungen ebenfalls nicht mehr festlegen. Deshalb wurde an drei Stellen - $55.4, 62.6$ und 82.0 $^{\circ}2\theta$ - über jeweils 10 Werte gemittelt und der Untergrund ausgehend von diesen drei Stützpunkten durch lineare Interpolation ermittelt. Die Geraden durch die drei Stützpunkte ergaben dabei durchwegs Korrelationen von mindestens 0.99. Die in dem Intervall eingeschlossene Peakfläche ergibt sich dann aus dem Integral über das beobachtete Linienprofil abzüglich des interpolierten Untergrundes. Nimmt man an, daß sich während der Reaktion die Reflexform nicht stark verändert und ein genügend großer Anteil des Peaks innerhalb des betrachteten Intervalls liegt, so sollte das ermittelte Flächenstück über den gesamten Verlauf der Reaktion proportional zu der Gesamtintensität des Reflexes sein.

Sieht man von den extrem verbreiterten Reflexen der Ausgangssubstanzen ab, so sollte diese Annahme bei beiden kinetischen Reihen zulässig sein. Die auf diese Weise erhaltenen Werte stellen dann zwar kein absolutes, aber zumindest ein relatives Maß zur Abschätzung des tetragonalen Anteils dar.

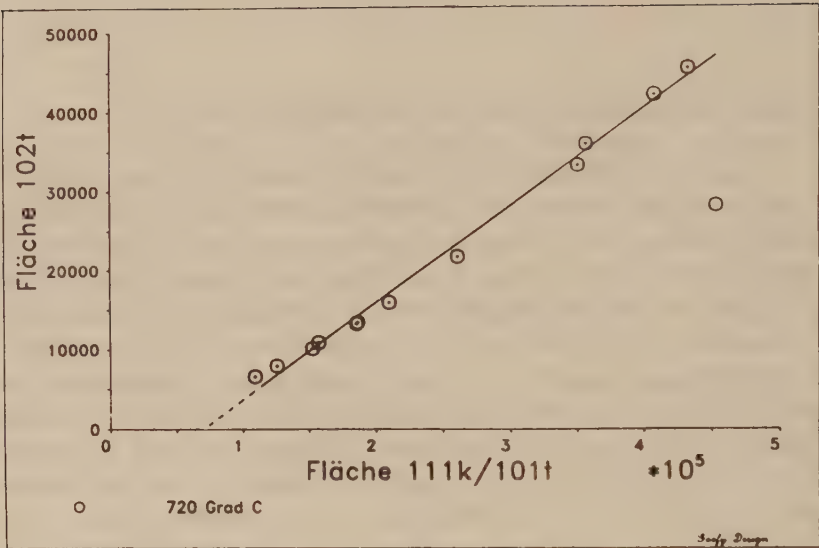


Abb. 31: Korrelation der Reflexintensitäten aus Neutronenbeugungsaufnahmen zur Abschätzung des Anteils an tetrag. Phase kinetische Reihe bei 720°C, 3.8 Mol-% CaO
Steig. = 0.122 (3) Achs. = -8.6E3 (8) Korr. = 0.9969

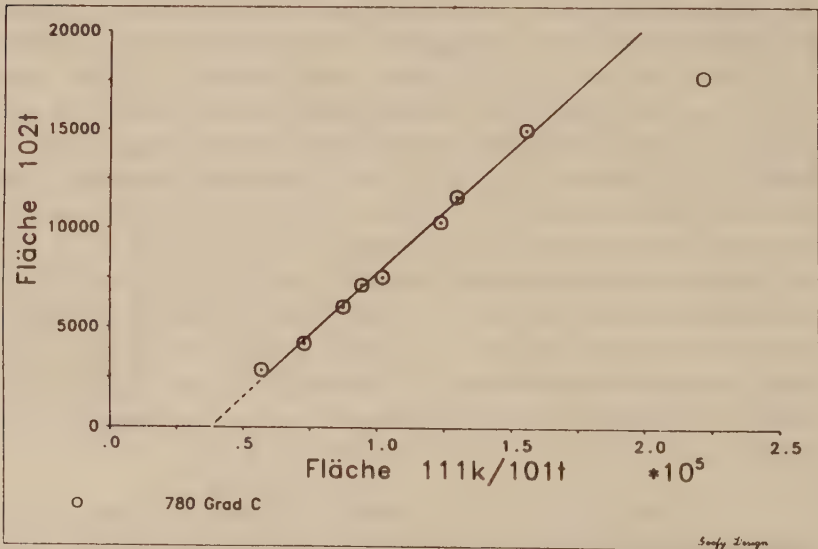


Abb. 32: Korrelation der Reflexintensitäten aus Neutronenbeugungsaufnahmen zur Abschätzung des Anteils an tetrag. Phase kinetische Reihe bei 780°C, 3.9 Mol-% CaO
Steig. = 0.124 (4) Achs. = -4.7E3 (5) Korr. = 0.9965

Um zu überprüfen, in welcher Form die tetragonale Phase am Verlauf der Phasenumwandlung beteiligt ist, wurden in Abb. 31 und 32 die ermittelten Flächenstücke gegen die Intensitäten der gemischten 111k/101t-Reflexe aufgetragen. Erwartungsgemäß fallen die Ausgangssubstanzen aus der Reihe, da deren Reflexe noch wesentlich verbreitert sind. Für die anderen Werte ergibt sich aber in beiden Fällen ein linearer Zusammenhang mit Korrelationskoeffizienten von 0.9969 für die Kinetik bei 720°C und 0.9965 bei 780°C. Dies ist angesichts der notwendigen Näherungen äußerst zufriedenstellend. Die hohe Korrelation zwischen den beiden Peaks zeigt eindeutig, daß die Abnahme des gemischten Reflexes - bzw. die Zunahme an monokliner Phase - zu einem großen Teil auf den Zerfall der tetragonalen Phase zurückzuführen ist.

Die Tatsache, daß die Werte der Flächenstücke gegen Ende der Umwandlung nicht auf Null absinken, liegt wohl in Unzulänglichkeiten bei der Berechnung des Untergrundes begründet. Wie in den Abb. 28 und 30 deutlich zu erkennen ist, liegen hier allenfalls noch Spuren der tetragonalen Phase vor.

6.2.3 Betrachtung der Gitterkonstanten

6.2.3.1 Anwendung der Vegard'schen Regel

Aufgrund der großen Wellenlänge der verwendeten Neutronenstrahlung von 251.273 pm konnten auch geringe Änderungen der Reflexlagen und damit der Gitterkonstanten mit hoher Genauigkeit festgestellt werden.

Zur Kontrolle der monoklinen Phase wurde der 11 $\bar{1}$ -Reflex herangezogen. Seine Lage und damit auch der d-Wert blieben während der gesamten Umwandlung innerhalb der Fehlergrenzen konstant.

Die Lage des gemischten 11k/10lt-Reflexes hingegen verschiebt sich mit zunehmendem Reaktionsgrad zu kleineren 2 θ -Werten (s.a. Abb. 27 und 29). Da er durch die Überlagerung zweier Peaks entsteht, ergibt sich seine Lage als Mittelwert entsprechend den Beiträgen der tetragonalen sowie der kubischen Phase. Die kubische Phase bildet mit CaO innerhalb bestimmter Konzentrationsgrenzen eine feste Lösung. Nach der Vegard'schen Regel (11) ist die Gitterkonstante der kubischen Phase in diesem Bereich damit eine lineare Funktion der Konzentration des Dotierungsmittels. Bedingt durch die hier vorliegenden Größenverhältnisse (Zr⁴⁺ KZ8 84 pm, Ca²⁺ KZ8 112 pm (42)) führt der Austausch zu einer Aufweitung der kubischen Achse. Nach Vegard gilt

$$a = ST * x_{Ca} + a^{\circ}$$

a° Achse der undotierten Phase

Würden nur monokline und kubische Phase nebeneinander vorliegen und sich damit das gesamte Calcium in der kubischen Phase konzentrieren, so würde für deren Calciumgehalt gelten

$$x_{Ca} = \frac{x_{Ca}^{\circ}}{1 - \alpha}$$

x_{Ca}° Calciumgehalt der Ausgangssubstanz

α entspricht dabei dem Anteil an monokliner Phase. Damit ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$a = ST' \cdot \frac{1}{1 - \alpha} + a^{\circ} \quad \text{mit} \quad ST' = ST \cdot x_{Ca}^{\circ}$$

Die tetragonale Phase besitzt in dem betrachteten Temperaturbereich nur eine geringe Löslichkeit für CaO. Deshalb sollten deren Gitterkonstanten nur geringen Schwankungen unterworfen sein.

Die festgestellte Änderung der Reflexlagen sollte also vor allem durch die zunehmende Calciumdotierung der kubischen Bereiche verursacht werden. Eine Separierung der beobachteten Peaks in die zugrunde liegenden tetragonalen und kubischen Reflexe war wegen der großen Reflexbreiten nicht möglich. Für eine Überprüfung des obigen Zusammenhangs konnte deshalb nur die gemittelte Lage der überlagerten Reflexe herangezogen werden. Deshalb wurde hierfür der 111k/101t verwendet, da hier die unterschiedlichen d-Werte die geringsten Differenzen der Linienlagen in 2θ und damit auch die geringsten Abweichungen zwischen dem Mittelwert und der tatsächlichen, unbekannten kubischen Gitterkonstanten ergeben sollten. Zwischen der kubischen Achse und dem d-Wert des 111-Reflexes besteht der folgende Zusammenhang

$$d = a / \sqrt{3}$$

Damit ergibt sich für die Abhängigkeit des d-Wertes von α

$$d = ST'' \cdot \frac{1}{1 - \alpha} + d^{\circ} \quad \text{mit} \quad ST'' = ST' / \sqrt{3}$$

Anhand dieser Formel können die experimentell ermittelten d-Werte direkt zur Überprüfung der Annahme herangezogen werden, daß ab einem Umsatz von $\alpha > 0.5$ kaum mehr tetragonale Phase vorliegt und die Verschiebung der Reflexe auf die Zunahme der Calciumkonzentration in der kubischen Phase zurückzuführen ist.

Dazu wurden die d-Werte der beiden kinetischen Reihen zu einem Datensatz zusammengefaßt. Dies war möglich, da sich die Gesamtdotierungen der beiden Ausgangssubstanzen kaum unterscheiden. Mittels eines Programms für die Verfeinerung von nicht linearen Gleichungen ('Spiral', vgl. 6.2.4.1.2) wurden die Parameter ST'' und d^0 des obigen Zusammenhangs auf die gemessenen d-Werte verfeinert. In Abb. 33 sind die Meßdaten zusammen mit der berechneten Kurve abgebildet. Die optimierte Kurve steht in hervorragender Übereinstimmung mit dem beobachteten Verlauf.

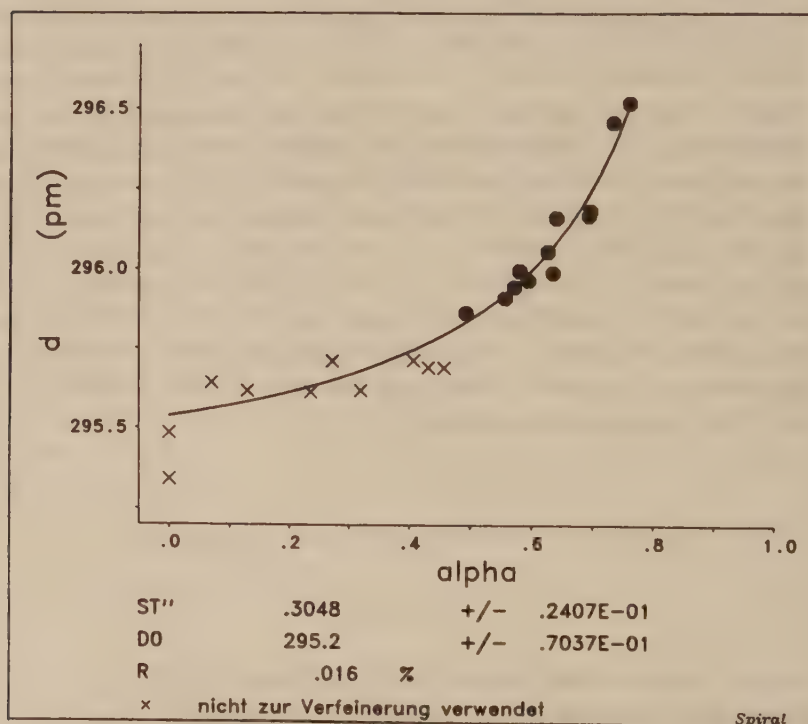


Abb. 33: Umwandlung des metastabilen Phasengemisches (k/t) in die monokline Phase (m); kinetische Reihen bei 720°C + 780°C Abhängigkeit des d-Wertes des 111k/101t-Reflexes vom Reaktionsgrad; $\alpha \cdot 100$ = Anteil der monokl. Phase (Mol-%) Erläuterung der berechneten Kurve s. Text

Für die Parameter ergeben sich die folgenden Werte:

$$ST'' = 0.305 \quad (24) \text{ pm}$$

$$d^{\circ} = 295.23 \quad (7) \text{ pm}$$

Aufgrund der guten Übereinstimmung kann man davon ausgehen, daß die Annahme die vorliegenden Verhältnisse sinnvoll beschreibt. Die Verschiebung der kubisch/tetragonalen Reflexe ist auf den steigenden Calciumgehalt der kubischen Phase zurückzuführen. Die tetragonale Phase hat sich zu diesem Zeitpunkt schon nahezu vollständig in die monokline Phase umgewandelt.

Die Tatsache, daß der Verlauf der berechneten Kurve für $\alpha > 0.5$ ebenfalls gut mit den gemessenen d-Werten übereinstimmt, wird durch den geringen Unterschied der d-Werte des 101t und des 111k von gering dotiertem kubischen Zirkondioxid bedingt. Trotzdem wurden diese Meßpunkte nicht mit zur Verfeinerung verwendet, um Einflüsse der tetragonalen Phase auf ein Minimum zu begrenzen.

6.2.3.2 Überprüfung des gefundenen Zusammenhangs

Die bisher im Rahmen der kinetischen Reihen auf den Reaktionsgrad bezogene Abhängigkeit des d-Wertes läßt sich bei bekannter Gesamtdotierung der Ausgangssubstanz in einen allgemeingültigen Zusammenhang umformen:

$$\text{mit } \overline{x_{Ca}^{\circ}} = 3.83 \text{ Atom-\% Ca} \quad \text{ergibt sich}$$

$$ST = ST'' * 0.0383 * \sqrt{3} \quad \text{bzw.}$$

$$a = 13.792 * x_{Ca} + 511.35 \quad (\text{pm})$$

Dies beschreibt allgemein die Abhängigkeit der kubischen Achse vom Calciumgehalt der Phase. Damit ist es nun möglich, die Ergebnisse von Temperproben sowie Literaturwerte mit über die obige Formel berechneten Werten zu vergleichen und damit die Konsistenz zu

überprüfen. Dabei ist zu beachten, daß die Formel nur innerhalb der - temperaturabhängigen - Phasengrenzen der festen Lösung Gültigkeit besitzt und außerhalb nur eine mehr oder weniger sinnvolle Extrapolation darstellt. Dies deutet sich u.U. in dem a° -Wert an. Mit 511.35 pm ist dieser etwas größer als der Literaturwert für undotiertes kubisches Zirkondioxid mit 509 pm (56). Er steht aber andererseits in hervorragender Übereinstimmung mit den Ergebnissen einer analogen Betrachtung im System $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, für die sich ein a° von 511.4 pm (57) ergibt.

In der Abb. 34 ist die lineare Beziehung in Form einer Geraden zusammen mit Vergleichswerten aufgetragen. Diese sind teilweise aus eigenen Untersuchungen an Temperproben - Ergebnisse aus Abschnitt 5.1.1.2 und 5.2.1.2 - sowie aus früheren Arbeiten (58). Des weiteren sind einige Literaturwerte eingetragen. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit der berechneten Geraden.

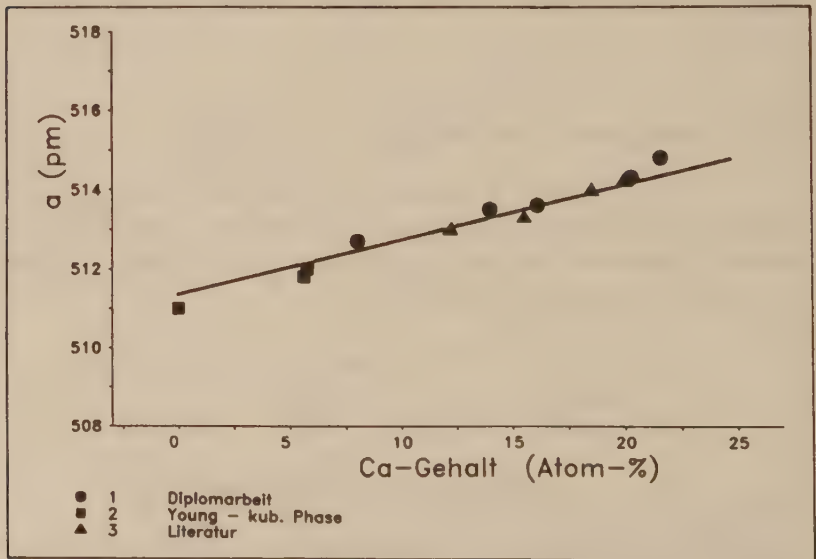


Abb. 34: Abhängigkeit der kubischen Achse von der Ca-Dotierung
Die Gerade entspricht dem Verlauf nach der Vegard'schen Regel, s. Text; Literaturangaben s. nächste Seite

Zum Vergleich sind in der folgenden Aufstellung die Literaturwerte zusammen mit den aus der Formel berechneten Werten angegeben:

x_{Ca}	a_{Lit}	a_{ber}		
0.123	512.86	513.04	pm	(9)
0.156	513.19	513.50	pm	(59)
0.185	513.85	513.90	pm	(59)
0.200	514.2	514.1	pm	(60)

$x_{Ca} \cdot 100.0$ = Calciumgehalt der kub. Phase in Mol-% CaO

In Klammern ist die Literaturstelle angegeben

Der Calciumgehalt der Substanzen mit 18.5 Mol-% CaO und 20 Mol-% CaO liegt sehr nahe der oberen Phasengrenze des kubischen Zirkondioxids, die im Bereich von 20-22 Mol-% CaO vermutet wird. Die hervorragende Übereinstimmung in diesem Bereich belegt endgültig die Gültigkeit des obigen Zusammenhangs und damit das Vorherrschen der kubischen Phase für $\alpha > 0.5$.

6.2.4 Analyse der Reflexform

Vergleicht man die Pulveraufnahmen von Proben der kinetischen Reihen mit den Aufnahmen von Eichsubstanzen, z.B. Korund, so fällt die wesentlich größere Halbwertsbreite der Reflexe auf. Besonders in den Neutronenbeugungsaufnahmen wird deutlich, daß bei den Aufnahmen der Ausgangssubstanzen sowie zu Beginn der Reaktion die Form der Reflexe besonders im Bereich der Peakfüße gegenüber den Eichaufnahmen verändert ist. Diese Tatsache deutet auf geringe Kristallitgrößen und/oder Spannungen im Kristallgitter. Um die Ursachen dieser Reflexverbreiterung genauer zu untersuchen, ist eine grundlegende Analyse der Reflexform notwendig. Die Durchführung dieser Analysen ist aber in diesem Fall aus mehreren Gründen erschwert. In der Literatur wird auf diese Problematik bisher nicht eingegangen; meist werden auch weniger aufwendige, aber damit auch weniger aussagekräftige Verfahren herangezogen.

Das größte Problem stellt die Überlappung der kubischen und tetragonalen Reflexe in Mehrphasensystemen dar. Aufgrund der geringen Lageunterschiede und den großen Reflexbreiten erscheinen die überlagerten Reflexe als ein Peak in der Pulveraufnahme. Eine Separierung in die einzelnen Beiträge ist nicht durchzuführen. Diese Tatsache scheint eine Analyse der Reflexform bei Vorliegen eines Gemisches aus kubischer und tetragonaler Phase von vorneherein zu verhindern. Gerade die enge kristallografische Verwandtschaft der beiden Phasen läßt aber den folgenden Lösungsansatz als eine akzeptable Näherung erscheinen.

Betrachtet man nicht die korrekte tetragonale Elementarzelle in der Raumgruppe $P4_2/nmc$, sondern eine im Volumen verdoppelte Zelle, so wird diese enge Verwandtschaft mit der kubischen Zelle offensichtlich. Die neue a' -Achse ist die Flächendiagonale der ursprünglichen Zelle und ergibt sich damit zu $a' = a \cdot \sqrt{2}$. Die c -Achse bleibt erhalten. Diese Beziehung wurde bereits im Abschnitt 5.1.1.2 gezeigt und dort in Abb. 9 verdeutlicht. Betrachtet man in dieser neuen Zelle das c/a' -Verhältnis, so ergibt dessen Abweichung von 1.0 das Ausmaß der tetragonalen Verzerrung im Vergleich

zur verwandten kubischen Zelle an. Dieses Verhältnis bewegt sich in einer Größenordnung von 1.010 bis 1.025, d.h. die tetragonale Verzerrung beträgt nur wenige Prozent. Zudem bleiben die Achsen in der Länge nahe den Werten für kubisches Zirkondioxid. Dies führt ja gerade zu der unerwünschten, bereits erwähnten Überlappung der kubischen und tetragonalen Reflexe. Die Strukturierung des 102-Reflexes der tetragonalen Phase zu Beginn der kinetischen Reihen führte außerdem zu der Annahme, daß neben der kubischen Phase mehrere tetragonale Phase mit unterschiedlichem Calciumgehalt vorliegen. Dies alles führt zu der damit plausiblen Näherung, daß der tetragonale Anteil im Mehrphasensystem nicht mehr als eigenständige Phase betrachtet wird, sondern alle kubischen und tetragonalen Anteile zusammen im Sinn einer mehr oder weniger stark verzerrten kubischen Struktur behandelt werden.

Die Verspannung dieser 'kubischen Phase' sollte dann proportional dem Anteil an tetragonaler Phase sein. Damit hätte man eine Größe erhalten, die mit dem Anteil an tetragonaler Phase in Zusammenhang steht. Voraussetzung ist nur, daß die Verspannungen der 'echten' kubischen Phase klein gegen diesen Effekt sind. Dies scheint erfüllt zu sein, da sich gegen Ende der Reaktion, wenn neben der monoklinen fast nur noch kubische Phase vorliegt, die kleinsten Verspannungswerte ergeben. Die Verspannung der kubischen Phase sollte aber zum Reaktionsende hin aufgrund der steigenden Dotierung zunehmen. Die Beiträge der zu Beginn noch gering dotierten kubischen Phase sollten daher klein gegen die dort beobachteten Verspannungen sein. Die obige Voraussetzung wäre damit erfüllt.

Diese Überlegung, die zwei Phasen zusammen als verzerrte kubische Phase zu behandeln, wurde der folgenden Analyse der Reflexform zugrunde gelegt. Im Prinzip hätte in einer komplizierten mathematischen Analyse überprüft werden müssen, inwieweit damit ermittelten Verspannungs- und Teilchengrößeneffekte durch diese Näherung verfälscht werden können. Da aber insbesondere der Gang und die Größenordnung der ermittelten Teilchengrößen sinnvoll

erscheint, wurde darauf verzichtet. Trotzdem sollten die Teilchengrößen aus den 111k/101t-Peaks nur unter Vorbehalt diskutiert werden.

Für die Reflexe der monoklinen Phase gelten keine derartigen Besonderheiten. Eine klassische Analyse der Reflexform war aber auch hier durch die Tatsache erschwert, daß im Laufe der Phasenumwandlung starke Überlappungen im Bereich der Peakfüße auftraten.

Im folgenden sollen nun erst die herkömmlichen Verfahren zur Reflexform-Analyse kurz behandelt werden. Da diese, wie dort genauer erläutert wird, hier aber nicht angewendet werden konnten, mußte ein neuer Lösungsansatz entwickelt werden. Dieser wird im Anschluß daran abgeleitet.

6.2.4.1 Zur Theorie der Reflexformanalyse

6.2.4.1.1 In der Literatur beschriebene Lösungsansätze

Im Prinzip sollte eine gut kristalline Probe nach den Ergebnissen der elementaren Beugungstheorie unendlich scharfe Reflexe ergeben. Dabei wird allerdings der reale Versuchsaufbau nicht berücksichtigt. Die verbleibende Divergenz des Primärstrahls, Einflüsse der Blenden usw. führen schließlich zu einer für den Versuchsaufbau typischen Reflexform, die sich dem unendlich scharfen Reflex der idealen Kristalle überlagert und so die meßbaren Peaks ergibt. Die charakteristische Form dieser Peaks wird also vom Versuchsaufbau festgelegt und deshalb als Geräte- oder Apparateprofil bezeichnet.

Weichen nun die Kristalle in irgendeiner Art und Weise von dem in der Beugungstheorie vorausgesetzten, idealen Charakter ab, so nimmt bereits das Beugungsbild der Kristalle eine endliche Breite an. Dessen Form bezeichnet man als Substanzprofil. Ursache

hierfür können z.B. den idealen Gitteraufbau störende Verspannungen oder eine zu geringe Teilchengröße sein. Dieses Substanzprofil überlagert sich nun mit dem Geräteprofil zur experimentell beobachteten Reflexform. Die mathematische Formulierung dieser Überlagerung bezeichnet man als Faltung (engl. convolution):

$$h(x) = \overbrace{s(x) \cdot g(x)}$$

$$h(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} s(x-u) \cdot g(u) du$$

$h(x)$ Profilfunktion für das beobachtet Profil

$s(x)$ " " " Substanzprofil

$g(x)$ " " " Geräteprofil

Jede Faltung mit einer Peakformfunktion endlicher Breite führt zu einer Verbreiterung der resultierenden Reflexe und zu einer Glättung des gesamten Profils. Dies stellt einen Informationsverlust dar, der nicht mehr vollständig ausgeglichen werden kann. An den Randzonen wird dies besonders deutlich, da hier über die Faltung Auswirkungen der an das Meßintervall angrenzende Bezirke zu tragen kommen. Der Intensitätsverlauf in den angrenzenden Bereichen ist aber nicht bekannt. Aus diesem Grund ist die Faltung prinzipiell nicht mehr eindeutig in Form einer 'Entfaltung' rückgängig zu machen. Bei günstiger Gestalt der an das Meßintervall angrenzenden Bereiche - möglichst geringe, konstante Intensität - kann mit verschiedenen Methoden eine Entfaltung versucht werden. Zusätzlich muß noch als Information das Geräteprofil bereit gestellt werden. Dies kann z.B. über Eichaufnahmen mit gut kristallinen Proben ermittelt werden. Erst wenn mittels der Entfaltung das beobachtete Reflexprofil auf das Substanzprofil reduziert worden ist, kann dessen Form im Hinblick auf Teilchengrößen- und Verspannungseffekte analysiert werden. In der Abb. 35 sind die in der Literatur (11) beschriebenen Lösungswege zusammen mit dem selbst entwickelten schematisch dargestellt.

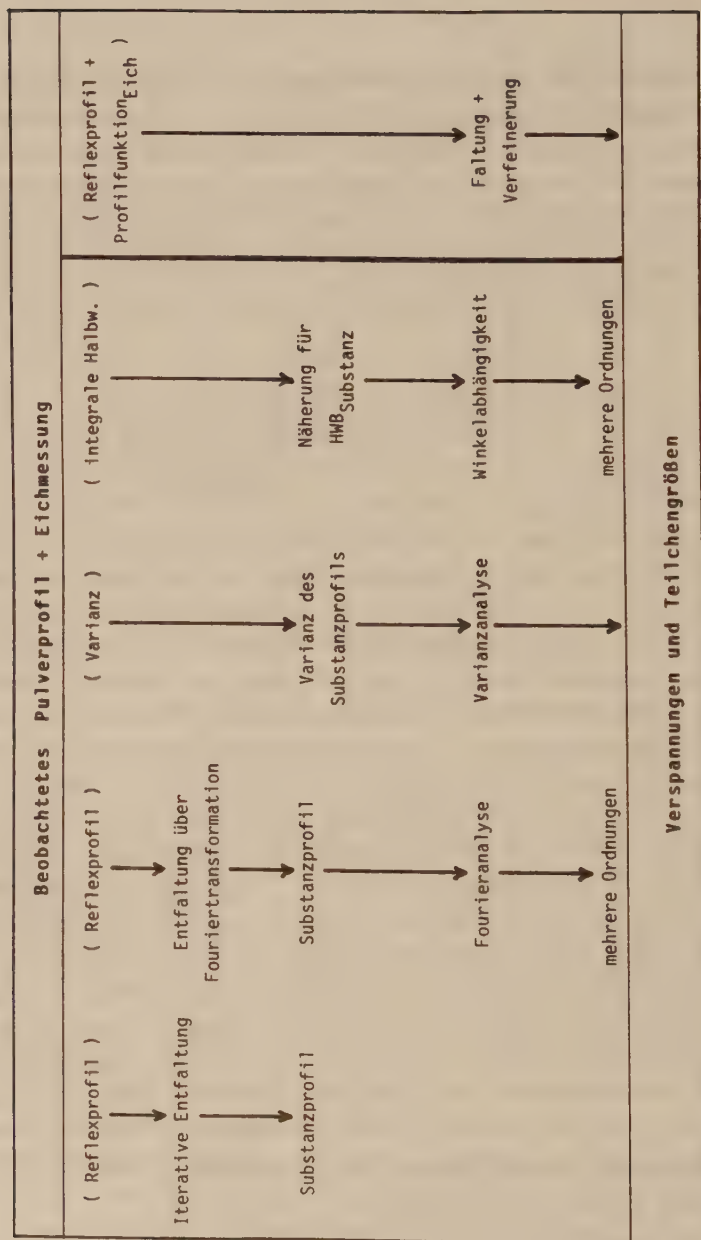


Abb. 35: Übersicht der verschiedenen Möglichkeiten zur Bestimmung von Verspannungen und Teilchengrößen aus der Reflexform - links die herkömmlichen Methoden nach (11), rechts zum Vergleich die in dieser Arbeit entwickelte Strategie

Für eine eingehende Erläuterung der verschiedenen Methoden muß auf die Literatur (11,55) verwiesen werden. Im folgenden werden für jede Methode die Gründe angegeben, die ihre Anwendung verhinderten:

Iterative Entfaltung

obwohl der Algorithmus noch weiterentwickelt wurde, ergab sich für die komplexen Profile der Mehrphasensysteme keine ausreichende Konvergenz

Entfaltung über Fouriertransformation

das durch den Multicounter vorgegebene Raster in 20 ist im Vergleich zu den vorliegenden Reflexbreiten für eine Fourieranalyse viel zu grob

das Geräteprofil ist nicht über den gesamten Winkelbereich konstant. Deshalb könnten nur kleinere Bereiche näherungsweise entfaltet werden

Fourieranalyse nach Warren-Averbach

da eine Reduzierung auf das Substanzprofil nicht möglich war, scheidet diese Möglichkeit von vorneherein aus

selbst bei einer möglichen Reduzierung wäre das Raster in 20 wiederum viel zu grob für eine Fourieranalyse

um Verspannungen und Teilchengrößen nebeneinander zu bestimmen, wären mehrere Ordnungen eines Reflexes nötig. Durch die hohe Symmetrie des kubischen Gitters, die große Wellenlänge und den beschränkten Winkelbereich stehen diese aber nicht zur Verfügung

Varianzanalyse

diese Methode reagiert ausgesprochen empfindlich auf die Festlegung des Untergrundes sowie auf die Gestalt des Peakfußes. Deshalb war sie bei den hier stark überlappenden Reflexen nicht sinnvoll einsetzbar

Methode der integralen Halbwertsbreiten

für eine Aufspaltung in Teilchengrößen- und Verspannungseffekte sind wiederum mehrere Ordnungen nötig, die nicht zur Verfügung stehen

zur Berechnung der integralen Halbwertsbreiten muß die Fläche der Reflexe bestimmt werden. Infolge der starken Überlappungen der Reflexe wäre diese im vorliegenden Fall nur durch das Fitten von analytischen Ausdrücken zu erhalten. Dabei ist schwer abzuschätzen, inwieweit die empirisch gewählten Funktionen die physikalischen Aussagen des Experiments bereits vorherbestimmen und damit verfälschen

selbst bei Kenntnis der integralen Halbwertsbreiten der beobachteten Peaks ist eine Reduzierung auf die Breiten des Substanzprofils nur näherungsweise möglich. Insgesamt erschien diese Strategie deshalb mit zu vielen Umwägbarkeiten behaftet.

Damit scheiden alle in der Literatur (11) beschriebenen Methoden aus. Um dennoch eine Analyse der Reflexform zu ermöglichen, mußte ein vollkommen neuer Lösungsweg gefunden werden.

6.2.4.1.2 Ableitung des eigenen Lösungsansatzes

Obwohl die Entwicklung des eigenen Lösungsansatzes bis zum lauffähigen Computerprogramm einen beträchtlichen Zeitraum der Dissertation beanspruchte, muß im Rahmen der vorliegenden Arbeit das Hauptgewicht auf die damit erhaltenen Ergebnisse gelegt werden. Im folgenden soll der Lösungsweg nur grob skizziert werden. Weitere Einzelheiten sind im Anhang beschrieben. Im Bezug auf die Theorie muß auf die Literatur verwiesen werden (11,55,61).

Der zu entwickelnde Ansatz mußte den folgenden Anforderungen genügen:

aufgrund der überlappenden Reflexe muß ein Rahmen für die Reflexform vorgegeben werden; die damit verbundenen Annahmen müssen physikalisch sinnvoll sein

das theoretisch berechnete Linienprofil wird - physikalisch korrekt - durch Faltung der auftretenden Funktionen erzeugt
Teilchengrößen- und Verspannungseffekte müssen nebeneinander analysiert werden können

die Analyse muß an einem einzigen Reflex durchführbar sein

Die Berücksichtigung dieser Anforderungen führte zu dem folgenden Modell:

Laut Literatur (11) führen Teilchengrößeneffekte in guter Näherung zu einer lorentzförmigen, Verspannungen zu einer gaußförmigen Reflexverbreiterung des Substanzprofils. Für das Substanzprofil eines Peaks an der Stelle x^0 wurde deshalb angesetzt

$$s(x^0) = \overbrace{\delta(x^0) \text{ Gauss}(x)}^{\text{Lorentz}(x)}$$

(Gauß-, Lorentzkurven s. Anhang)

Die δ -Funktion entspricht dem unendlich scharfen Reflex des idealen Kristalls und legt die Reflexlage fest - die Halbwertsbreiten der Gauß- und Lorentzfunktion gehen gegen Null. Mit dem Auftreten von Teilchengrößen- oder Verspannungseffekten nehmen diese Halbwertsbreiten endliche Werte an und führen zu der beobachteten Reflexverbreiterung. Die Annahme der Gauß- und Lorentzfunktionen legt dabei die Reflexform bereits fest.

Die Faltung einer δ -Funktion mit einer Profilfunktion entspricht einer Verschiebung der Profilfunktion an diese Stelle. Deshalb kann für die Rechnung vereinfacht werden:

$$\overbrace{\delta(x^0) \text{ Gauss}(x)} = \text{Gauss}(x^0) \quad \text{und damit}$$

$$s(x^0) = \text{Gauss}(x^0) \overbrace{\text{Lorentz}(x)}$$

oder

$$\overbrace{d(x^0) \text{ Lorentz}(x)} = \text{Lorentz}(x^0) \quad \text{und damit} \\ s(x^0) = \overbrace{\text{Gauss}(x) \text{ Lorentz}(x^0)}$$

Im Hinblick auf den realen Programmablauf hat es sich als günstig erwiesen, die Lage des Peaks in derjenigen Funktion mit dem größten Anteil an der Verbreiterung festzulegen.

Das theoretisch berechnete Reflexprofil ergibt sich damit zu

$$h(x) = \overbrace{s(x^0) g(x)}$$

Das Geräteprofil $g(x)$ wird durch eine empirisch gefundene Profildfunktion mit einem analytischen Ausdruck für die Variation ihrer Halbwertsbreite dargestellt.

Zur Berechnung der Intensität $I(x)$ am Punkt x des Linienprofils müssen im allgemeinen die Beiträge aller Peaks in einem, von den Halbwertsbreiten der Peaks abhängigen, Bereich um diesen Punkt aufsummiert werden. Außerdem ist noch der Untergrund zu berücksichtigen. Damit ergibt sich für die theoretische Intensität am Punkt x

$$I(x) = \sum_{i=1}^n h_i(x_i^0) + \text{Untergrund}(x)$$

Die hier nicht durchführbare Reduzierung auf das Substanzprofil wird damit umgangen. Stattdessen wird dieses für jeden Reflex durch die Faltung einer Gauß- mit einer Lorentzfunktion berechnet. Damit wird nach Faltung mit dem Geräteprofil das Linienprofil berechnet. Über die Änderung der in der Gauß- und Lorentzfunktion enthaltenen Parameter wird dieses möglichst gut an das beobachtete Linienprofil angepaßt. Aufgrund der Eigenschaften der zugrunde liegenden Funktionen ist die Lösung dieses Verfeinerungsproblems nur iterativ möglich. Als äußerst hilfreich erwies sich in dieser Situation die Übernahme eines bewährten Computerprogramms für nicht lineare Verfeinerung (62), das nach dem Gradientenverfahren arbeitet. Die hierzu benötigten Ableitungen werden numerisch berechnet, deshalb konnten aufwendige Differentiationen der Funktion $I(x)$ vermieden werden. Die numerische Differentiation führt

aber zu einer großen Anzahl an Aufrufen der Funktion $I(x)$. Da die darin enthaltenen Faltungen durch numerische Integrationen angenähert werden, wird die gesamte Berechnung sehr rechenzeitintensiv. Es muß daher ein vernünftiger Kompromiß zwischen Integrationsintervall, Integrationsgrenzen und auftretenden Halbwertsbreiten gefunden werden, um einerseits die Berechnung von sinnvollen Werten zu garantieren, aber andererseits die Rechenzeit in einem akzeptablen Rahmen zu halten. Auf eine Optimierung des Programmablaufes bezüglich der Rechenzeit wurde verzichtet. In Abb. 36 ist das Ergebnis einer derartigen Verfeinerung grafisch dargestellt.

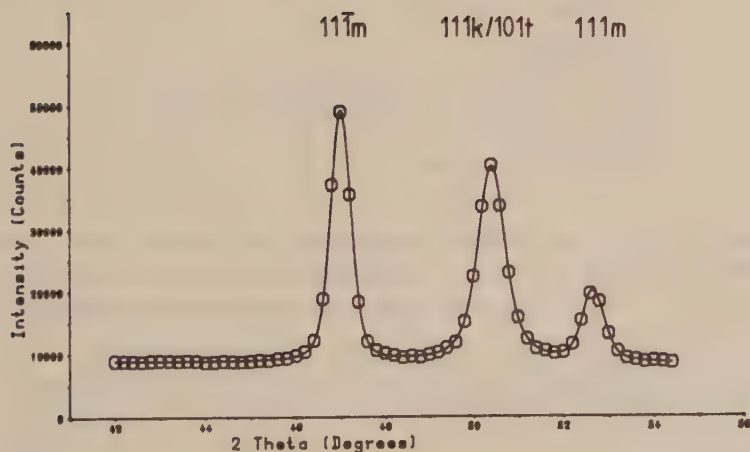


Abb. 36: Ergebnis der Reflexformanalyse am Beispiel einer Probe der kinetischen Reihe bei 720°C; Neutronenbeugung die Kreise entsprechen dem beobachteten Linienprofil, die durchgezogene Linie dem berechneten Linienprofil

Zur Abschätzung der Güte der Verfeinerung wurde der folgendermaßen definierte Residualwert R_{qu} verwendet:

$$R_{qu} = \frac{\sum (I(x)_{ber} - I(x)_{obs})^2}{\sum (I(x)_{obs})^2}$$

Aus den während der Verfeinerung optimierten Halbwertsbreiten der Gauß- und Lorentzkurven können entsprechend dem entwickelten Modell die Verspannungs- bzw. Teilchengrößen berechnet werden.

Die Berechnung der Teilchengröße erfolgt aus der Halbwertsbreite der Lorentzfunktion nach der Formel von Scherrer (11):

$$L = \frac{\lambda \cdot K}{\beta_L \cdot \cos \theta}$$

- | | |
|-----------|---|
| λ | verwendete Wellenlänge |
| L | 'Teilchengröße' |
| K | Scherrer-Konstante; in erster Näherung gilt $K=1.0$ |
| β_L | Halbwertsbreite der Lorentzfunktion in rad |
| θ | Lage des Peaks |

Die Größe L gibt die mittlere Ausdehnung der kohärent streuenden Bereiche senkrecht zu der in Reflexionsstellung befindlichen Netzebenenschar an. Sie stellt den Mittelwert der vorhandenen Teilchengrößenverteilung dar. Um darauf hinzuweisen, daß es sich hier um 'Teilchen' im röntgenografischen Sinn handelt, soll hierfür der Begriff Domänengröße verwendet werden. Die tatsächliche Teilchengröße kann die Größe der kohärent streuenden Domänen prinzipiell um ein vielfaches überschreiten.

Die Verspannung wird aus der Halbwertsbreite der Gaußkurve berechnet.

Für die Angabe der Verspannung bieten sich verschiedene Größen an, die auch ineinander umgerechnet werden können (11). Hier wurde die Größe 'e' gewählt:

$$e = \beta_G / (4 * \tan(\theta))$$

β_G Halbwertsbreite der Gaußfunktion in rad

Die Größe 'e' gibt die Obergrenze für die im Gitter vorhandenen Spannungen relativ zum Netzebenenabstand an:

$$e = \Delta d / d_{hkl}$$

6.2.4.2 Ergebnisse der Reflexformanalyse

Entsprechend der im letzten Abschnitt erläuterten Strategie wurde die Form des 111-Reflexes der monoklinen Phase und des gemischten 111k/101t-Peaks an allen mittels Neutronenbeugung untersuchten Proben der beiden kinetischen Reihen analysiert.

Das Geräteprofil wurde mit Hilfe einer Al_2O_3 -Pulverprobe bestimmt. Diese Eichsubstanz war hochkristallin und frei von Verspannungen. Die Winkelabhängigkeit der Halbwertsbreiten steht in guter Übereinstimmung mit Eichmessungen am Institut 'Laue-Langevin' mittels YIG-Proben (Yttrium-Iron-Garnet) (s. Abb. 37). Da letztere allerdings einen geringfügig abweichenden Probendurchmesser aufwiesen, der in die Halbwertsbreitenfunktion eingeht, wurde der eigenen Eichmessung der Vorzug gegeben.

Für ideale Kristalle befolgt der Gang der Halbwertsbreiten bei einem Versuchsaufbau entsprechend dem Experiment 'D1B' in Debye-Scherrer-Geometrie nach Rietveld (45) den folgenden Zusammenhang:

$$HWB^2 = U * \tan^2(\theta) + V * \tan(\theta) + W$$

Mittels eines Programms für nicht lineare Verfeinerungen (62) konnten die Parameter U,V,W auf die Halbwertsbreiten und Reflexlagen der Eichaufnahme verfeinert werden. Die erhaltene Funktion ist in der Abb. 38 dargestellt.

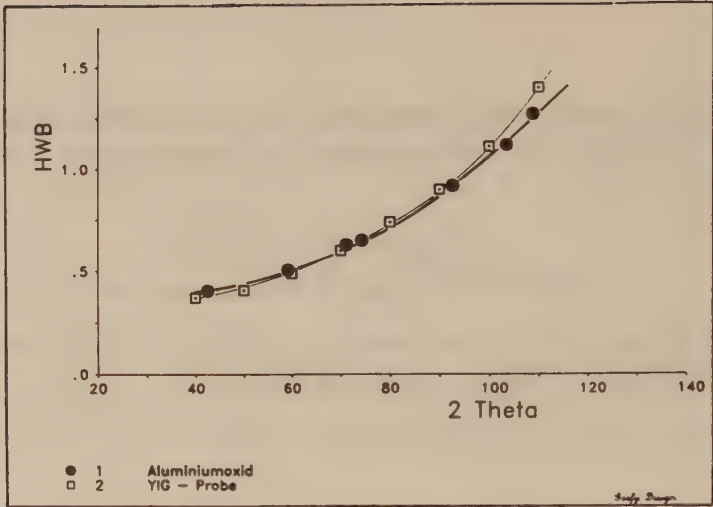


Abb. 37: Neutronenbeugungs-Pulveraufnahmen; zur Bestimmung des Geräteprofils - Abhängigkeit der Halbwertsbreiten vom Streuwinkel

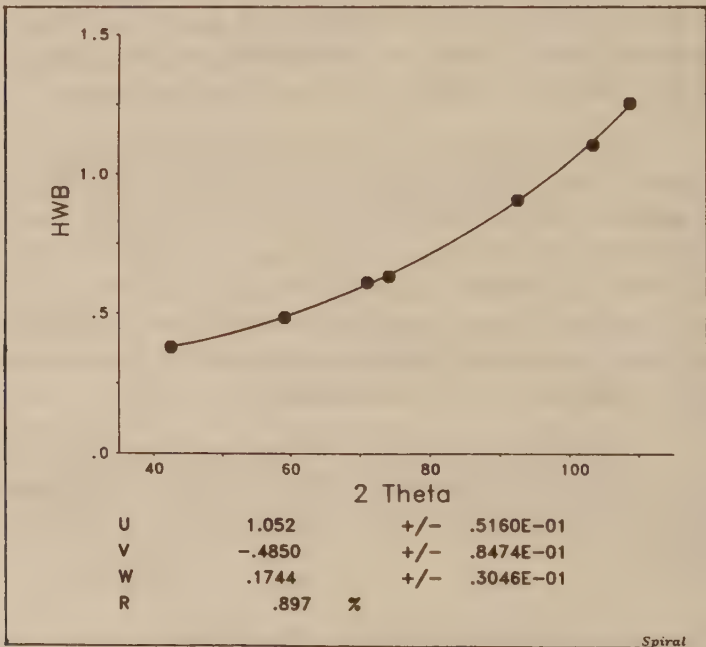


Abb. 38: NB-Pulveraufnahmen; zur Bestimmung des Geräteprofils Verfeinerung der Halbwertsbreitenparameter entsprechend der Eichaufnahme mit Korund - Gleichung s. Text die Linie stellt die berechnete Kurve dar

Als Geräteprofil ergab sich somit eine Gaußkurve, deren Halbwertsbreite der obigen Gesetzmäßigkeit folgt. Damit konnte die Analyse der Reflexe der kinetischen Reihen durchgeführt werden. Um sinnvolle Startwerte für die iterative Verfeinerung zu erhalten, wurde auf die Peaks zuerst eine Pseudo-Voigt-Funktion (s. Anhang) angepasst. Daraus ergaben sich die Startwerte für die Lage und Fläche der Peaks sowie für den Untergrund. Die Verfeinerung führte daraufhin meist schon nach 3-5 Iterationen zu einer stabilen Lösung für die Parameter. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 20 und 21 zusammengefaßt.

6.2.4.2.1 Teilchengrößen

Aus den Halbwertsbreiten des Lorentzanteils wurden die in den Abb. 39 und 40 dargestellten Domänengrößen berechnet. Diese geben die Größenordnung der kohärent streuenden Bereiche an, die wesentlich kleiner wie elektronenmikroskopisch ermittelte Teilchen -(Kristallit)-Größen sein können.

Für die monokline Phase ergibt sich eine geringe Zunahme mit zunehmender Temperdauer. Die größere Streuung der Werte für die monokline Phase zu Beginn der Reaktion ist auf die noch geringen Reflexintensitäten zurückzuführen, die einen entsprechend großen Fehler bei der Bestimmung der Halbwertsbreiten ergeben. Für die bei 720°C durchgeführte kinetische Reihe ergibt sich nach 260h ein Wert von 0.1µm, bei 780°C errechnet sich nach 160h bereits eine Domänengröße von 0.12µm. Bei der höheren Temperatur läßt sich also, wie zu erwarten, ein etwas schnelleres Kristallitwachstum feststellen. Insgesamt ist die beobachtete Änderung aber gering. Dies ist auf die im Vergleich zum Schmelzpunkt noch niedrigen Temperaturen zurückzuführen.

Für die aus dem überlagerten 111k/101t-Peak ermittelten Domänengrößen ergeben sich deutlich geringere Werte. Es ist in

Tabelle 20: Ergebnisse der Reflexform-Analyse für die Proben der kinetischen Reihe bei 720°C

t (h)	alpha	d _{k/t} (pm)	e	Δd (pm)	L (nm)	d _m (pm)	e	Δd (pm)	L (nm)
0.0	0.000	295.48	0.93E-2	2.76	14.7				
0.5	0.070	295.64	0.50 "	1.48	28.5	316.13	0.19E-2	0.61	84.8
1.1	0.130	295.62	0.47 "	1.38	29.9	316.13	0.20 "	0.64	106.7
2.5	0.236	295.61	0.42 "	1.24	30.6	316.11	0.13 "	0.41	67.3
5.2	0.272	295.71	0.40 "	1.19	29.7	316.22	0.20 "	0.64	75.4
9.1	0.408	295.71	0.31 "	0.92	34.1	316.20	0.16 "	0.51	82.6
18.2	0.496	295.86	0.27 "	0.80	34.5	316.28	0.21 "	0.67	94.5
27.0	0.573	295.94	0.16 "	0.48	34.2	316.24	0.15 "	0.46	83.4
36.0	0.582	296.00	0.21 "	0.61	34.6	316.32	0.16 "	0.50	81.3
45.1	0.628	296.06	0.15 "	0.45	38.2	316.28	0.17 "	0.53	90.2
60.8	0.642	296.16	0.63E-3	0.19	36.8	316.35	0.17 "	0.55	91.7
97.5	0.698	296.18	0.93 "	0.28	43.7	316.20	0.19 "	0.61	100.6
261.8	0.735	296.46	1.00 "	0.30	46.3	316.34	0.19 "	0.59	108.2

k/t gemischter Reflex 111k - 101t

m 111m

Tabelle 21: Ergebnisse der Reflexform-Analyse für die Proben der kinetischen Reihe bei 780°C

t (h)	alpha	$d_{k/t}$ (pm)	e	Δd (pm)	L (nm)	d_m (pm)	e	Δd (pm)	L (nm)
0.0	0.000	295.34	0.98E-2	2.90	14.2				
1.0	0.320	295.67	0.33 "	0.98	39.7	316.13	0.21E-2	0.68	99.3
2.2	0.458	295.70	0.22 "	0.64	39.0	316.12	0.11 "	0.36	81.7
3.5	0.432	295.70	0.24 "	0.70	37.2	316.16	0.20 "	0.65	87.6
4.6	0.558	295.92	0.20 "	0.59	41.6	316.23	0.18 "	0.56	91.7
7.0	0.596	295.98	0.20 "	0.59	44.7	316.24	0.19 "	0.59	101.9
14.6	0.636	296.00	0.86E-3	0.25	41.7	316.18	0.16 "	0.50	97.4
25.0	0.695	296.16	0.31 "	0.09	47.2	316.19	0.17 "	0.54	105.3
164.3	0.762	296.53	0.19 "	0.06	52.0	316.25	0.19 "	0.61	119.8

k/t gemischter Reflex 111k - 101t
m 111m

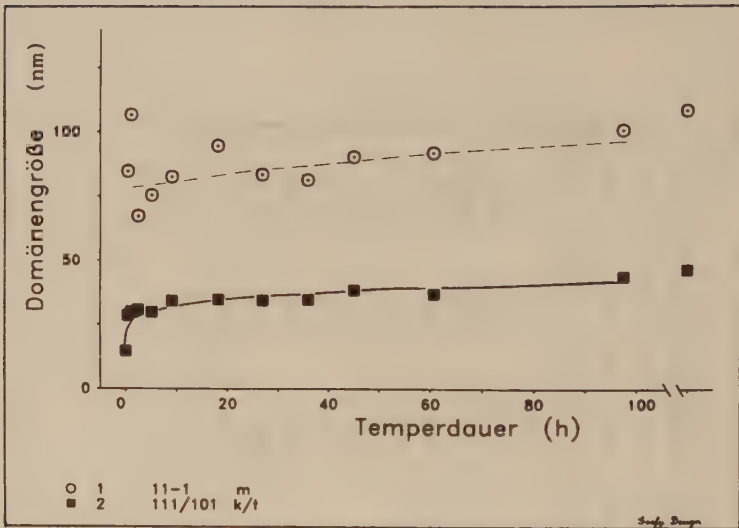


Abb. 39: Kinetik der Phasenumwandlung $k/t \rightarrow m + k'$ bei 720°C
3.8 Mol-% CaO, NaOH gefällt;
Domänengrößen, bestimmt über die Reflexformanalyse von
Neutronenbeugungs-Pulverdiffraktogrammen

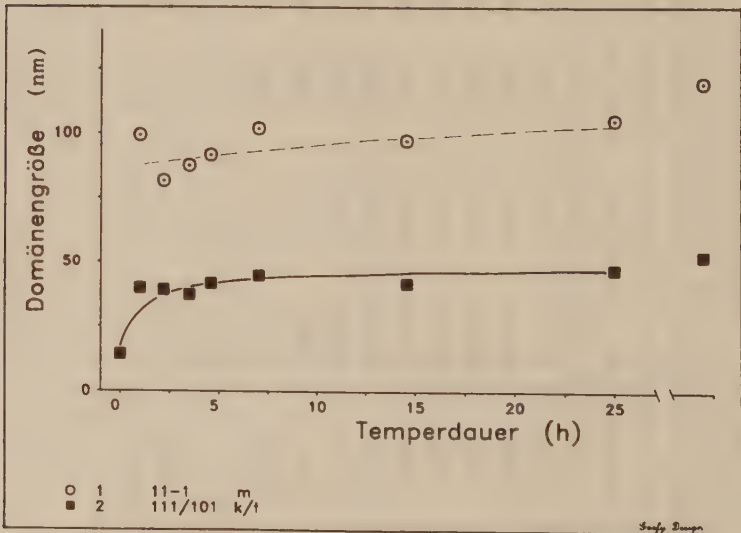


Abb. 40: Kinetik der Phasenumwandlung $k/t \rightarrow m + k'$ bei 780°C
3.9 Mol-% CaO, NaOH gefällt;
Domänengrößen, bestimmt über die Reflexformanalyse von
Neutronenbeugungs-Pulverdiffraktogrammen

diesem Fall allerdings schwer zu beurteilen, inwieweit die absoluten Beträge durch die Unwägbarkeiten bei der Auswertung der gemeinsamen Peaks verfälscht sind. Gegen Ende der Reaktion geht diese Unsicherheit mit abnehmendem Anteil der tetragonalen Phase zurück, so daß diese Werte die Größenordnung der Domänen in der verbliebenen kubischen Phase angeben sollten. Das starke Ansteigen zu Beginn der Reaktion ist in diesem Sinn aufgrund der geringen Sintergeschwindigkeit nicht auf ein echtes Kristallwachstum zurückzuführen, sondern auf die Umwandlung kleiner tetragonaler Bereiche (s.a. Diskussion). Insgesamt ergibt sich auch für die hier ermittelten Werte ein sinnvoller Gang mit zunehmender Temperdauer bzw. durchweg größeren Werten bei der kinetischen Reihe mit der höheren Temperatur.

Eine tiefergehende Interpretation der erhaltenen Teilchengrößen für das kubisch/tetragonale Phasengemisch erscheint auf Grund der Unwägbarkeiten nicht angebracht.

Eine qualitative Beschreibung des Domänenwachstums wurde nicht versucht, da sich dem Kristallitwachstum durch Sintern die Transformation $t \rightarrow m$ überlagert. Deshalb sollte eine einfache Beschreibung, z.B. im Sinne einer Ostwald-Reifung, hier prinzipiell auszuschließen sein. Die insgesamt nur geringen Änderungen würden eine Interpretation zudem eher fragwürdig erscheinen lassen.

6.2.4.2.2 Verspannungen

Aus dem Gaußanteil konnten die Verspannungen in den Gittern der verschiedenen Phasen berechnet werden. Für den $11\bar{1}$ -Reflex der monoklinen Phase ergab sich ein von der Reaktionszeit nahezu unabhängiger Verlauf, aus dem sich die folgenden Mittelwerte berechnen lassen:

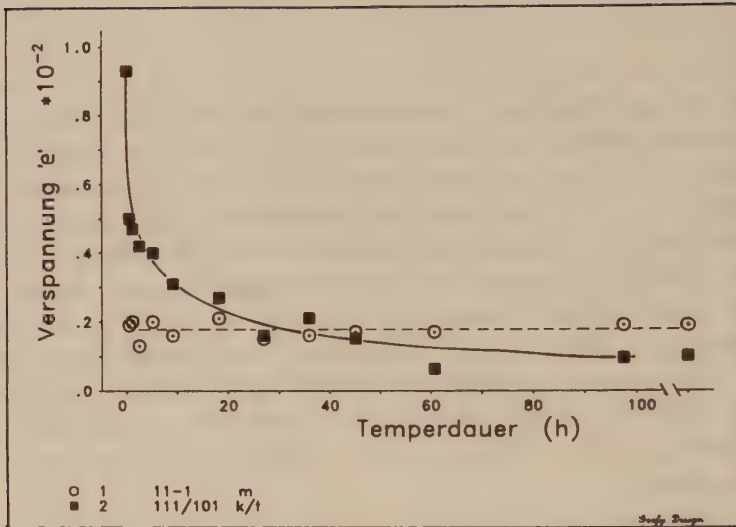


Abb. 41: Kinetik der Phasenumwandlung $k/t - m + k'$ bei 720°C
 3.8 Mol-% CaO, NaOH gefällt;
 Verspannungen im Gitter, bestimmt über die Reflexformanalyse von Neutronenbeugungs-Pulverdiffraktogrammen

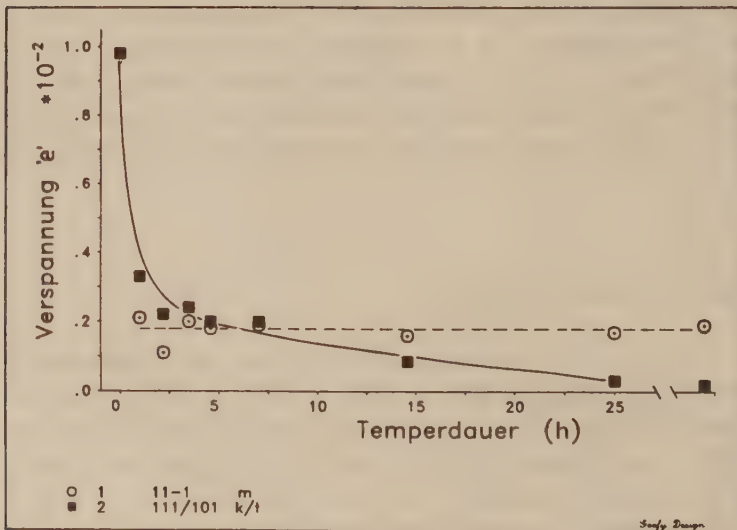


Abb. 42: Kinetik der Phasenumwandlung $k/t - m + k'$ bei 780°C
 3.9 Mol-% CaO, NaOH gefällt;
 Verspannungen im Gitter, bestimmt über die Reflexformanalyse von Neutronenbeugungs-Pulverdiffraktogrammen

720°C	$e = 1.77 \cdot 10^{-3}$ (24)	$d = 316.23$ (8) pm $d = 0.56$ pm
780°C	$e = 1.76 \cdot 10^{-3}$ (31)	$d = 316.19$ (5) pm $d = 0.56$ pm

Der Verspannungsanteil des 111k/101t-Peaks zeigt hingegen einen deutlichen Gang mit der Reaktionszeit, wie in den Abb. 41 und 42 dargestellt ist. Besonders auffällig ist die starke Abnahme der Verspannung bei den ersten Temperproben im Vergleich zu den Ausgangssubstanzen. Bei 720°C sinkt 'e' um 46%, bei 780°C sogar um 66%. Im Verlauf der Phasenumwandlung nehmen die e-Werte sogar unter dem Mittelwert der monoklinen Phase liegende Werte an. Während sich bei 720°C die Verspannungen auf ca. die Hälfte der e-Werte der monoklinen Phase reduzieren, verschwindet der Verspannungsterm für die 780°C-Langzeitproben nahezu vollständig.

Da Verspannungen in der kubischen Phase mit zunehmendem Calciumgehalt, also zum Ende der Reaktion hin, zunehmen sollten, kann man hier wohl davon ausgehen, daß die beobachteten Verspannungsanteile auf die tetragonale Phase zurückzuführen sind. Eine weiterführende Interpretation wird in der anschließenden Diskussion versucht.

In der Literatur wurde der Verspannungsanteils bisher nur in wenigen Fällen berücksichtigt. Die Problematik der sich überlagernden kubischen und tetragonalen Reflexe im Bezug auf eine Analyse der Peakform wurde praktisch vollständig vernachlässigt. Die Annahme, daß in den untersuchten Systemen ausschließlich kubische oder tetragonale Phase vorliegt, dürfte aber in den wenigsten Fällen gerechtfertigt sein. Im allgemeinen wurde nur eine bezüglich der Geräteverbreiterung grob korrigierte Halbwertsbreite in die Scherrerformel eingesetzt. Die unberücksichtigten Verspannungsanteile führen dann zu fehlerhaft verkleinerten Domänenengrößen.

In diesem Zusammenhang erschien es sinnvoll, den oben erhaltenen Domänenengrößen diese vereinfachten Werte gegenüberzustellen. In der folgenden Aufstellung werden die über die Reflexformanalyse erhaltenen Domänenengrößen mit L_{Lor} bezeichnet. Ohne die Berücksichtigung von Verspannungsanteilen können die gemessenen Halbwertsbreiten mit verschiedenen Näherungen auf die Halbwertsbreiten des Substanzprofils reduziert werden. Die beiden Extreme ergeben sich unter der Annahme einer Gauß- bzw. Lorentzkurve als Profildfunktion entsprechend dem folgenden Zusammenhang (11):

$$\begin{array}{ll} \text{Gauß} & \beta^2 = b_{obs}^2 - b_{Eich}^2 \\ \text{Lorentz} & \beta = b_{obs} - b_{Eich} \end{array}$$

Da hier nur die Größenordnung der resultierenden Fehler gezeigt werden soll, die wesentlich über der Variation der Domänenengrößen innerhalb der Reaktionszeit liegt, wurden die kinetischen Reihen zu jeweils einem Mittelwert zusammengefaßt. Schließlich soll noch darauf hingewiesen werden, daß die über die Scherrerformel bestimmten Domänenengrößen mit einer relativ großen Unsicherheit behaftet sind. So kann der meist unbekannte, exakte Wert der Scherrerkonstanten, sowie die Unterschiede bei der Verwendung von integralen Breiten oder Halbwertsbreiten, ohne weiteres zu Schwankungen der Ergebnisse um den Faktor 1.5 führen.

111k/101t:

		L_{Lor}	L_{β}	L_{β^2} (nm)
720°C	t=0 h	14.7	8.4	9.2
	t>15h	48.3	21.0	26.3
780°C	t=0 h	14.2	9.4	10.4
	t>0 h	42.9	21.6	27.3

111m:

720°C	t>40h	97.7	29.5	39.2
780°C	t> 5h	106.1	30.0	40.0

Die Vernachlässigung des Verspannungsanteils führt bei der Auswertung des kubisch/tetragonalen Peaks zu bis auf die Hälfte verkleinerten Domänengrößen. Bei der monoklinen Phase, die einen noch größeren Verspannungsanteil bei der Reflexformanalyse zeigte, fällt der Unterschied noch deutlicher aus. Die Verwendung der mittels der Näherungsverfahren erhaltenen Domänengrößen zur Festlegung von kritischen Teilchenradien bezüglich der Phasenumwandlung $t \rightarrow m$ sollte deshalb vorsichtiger gehandhabt werden, als in der Literatur allgemein üblich.

6.2.5 Diskussion

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Reflexformanalyse auf ihre Aussagekraft bezüglich des Verlaufs der Reaktion $k + t \longrightarrow m + k'$ untersucht. In diesem Zusammenhang wird darauf hingewiesen, daß bei analogen Betrachtungen in der Literatur nicht konsequent zwischen röntgenografisch ermittelten Domänengrößen und z.B. elektronenmikroskopisch bestimmten Teilchengrößen unterschieden wird. Im allgemeinen werden die röntgenografisch ermittelten Werte ebenfalls als Teilchengrößen bezeichnet. Um eine Konfusion mit der Literatur zu vermeiden, wurde daher im Rahmen dieser Diskussion diese strenge Unterscheidung ebenfalls aufgegeben. Die ermittelten Domänengrößen werden im folgenden somit ebenfalls als Teilchengrößen bezeichnet.

Eine Betrachtung der aus den Reflexformanalysen erhaltenen Teilchengrößen läßt den Schluß zu, daß diese im vorliegenden Fall nur wenig Einfluß auf die Phasenumwandlung ausüben. Auffällig ist allein die starke Zunahme zu Beginn der Reaktion. Wie später noch erläutert wird, könnte man dies mit dem Zerfall von nicht oder nur wenig dotierten tetragonalen Bereichen mit geringer räumlicher Ausdehnung erklären. Im weiteren Verlauf der Reaktion steht die Variation der Teilchengrößen in keinem signifikanten Zusammenhang mit dem Reaktionsgrad.

Die Teilchengröße stellt andererseits einen wichtigen Parameter für die Phasenverteilung m/t bei Temperaturen unter 1100°C dar, wobei die tetragonale Phase metastabil vorliegt. Dies wird in der Literatur auf den folgenden Sachverhalt zurückgeführt (20). Tetragonale Kristallite besitzen eine geringere Oberflächenenergie, monokline Kristallite dagegen einen geringeren Energieinhalt des Volumens. Betrachtet man das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, so nimmt dies mit zunehmender Teilchengröße ab. Bezogen auf das System m/t ergibt sich daraus ein kritischer Teilchenradius, der seinerseits noch eine Funktion der Temperatur ist. Wird dieser kritische Teilchenradius unterschritten, so sollte ein Kristallit in Form der tetragonalen Phase, ansonsten als monokline Phase vorliegen.

Bezogen auf die Verhältnisse in reinem Zirkondioxid ist dieser Zusammenhang gültig und erklärt auch das einmalige Auftreten der tetragonalen Phase aus gefälltem Zirkonoxidhydrat. Bei vorsichtigem Tempern kristallisiert der Niederschlag mit einer Teilchengröße unterhalb des kritischen Wertes und man erhält die tetragonale Phase. Wird diese Teilchengröße durch längeres Tempern einmal überschritten, so kann die bei Temperaturen über 1100°C stabile Phase auch durch Abschrecken nicht mehr bei Raumtemperatur metastabil erhalten werden. Die Phasenumwandlung $t \rightarrow m$ verläuft in reinem Zirkondioxid allem Anschein nach martensitisch und kann daher auch durch schnelles Abkühlen nicht verhindert werden (63). Dieser einfache Ansatz vernachlässigt die mit der Phasenumwandlung verbundenen Volumenänderungen. Diese führen im kompakten Körper zu Spannungsenergien, die ihrerseits als neuer Freiheitsgrad Einfluß auf die Phasenzusammensetzung nehmen. Die für die Berücksichtigung benötigten Korrekturterme sind experimentell nicht direkt zugänglich und können nur über theoretische Ansätze abgeschätzt werden (64).

Besonders unübersichtlich wird dieser Zusammenhang schließlich, wenn man von reinem zu dotiertem Zirkondioxid übergeht. Die Auswirkungen der Dotierung auf die Energieinhalte, durch

veränderte Gitterkonstanten induzierte Spannungen und die Unkenntnis der genauen Verteilung des Dotierungsmittels in der ZrO_2 -Matrix komplizieren das System derart, daß überschaubare theoretische Ansätze wenig aussichtsreich erscheinen. Man wird sich bei dotiertem Zirkondioxid also bis auf weiteres mit qualitativen Betrachtungen behelfen müssen.

Die wichtigste Veränderung des Systems im Vergleich zu reinem Zirkondioxid stellt zweifelsfrei der durch das Dotierungsmittel erzwungene Diffusionsvorgang bei der Phasenentmischung dar, da die entstehende monokline Phase allgemein eine wesentlich geringere Löslichkeit für die Fremdionen als die kubische und tetragonale Phase besitzt. Die schnelle displazive Umwandlung vom martensitischen Typ kann nur in Bereichen ablaufen, deren Dotierungsgrad die Löslichkeitsgrenze der monoklinen Phase unterschreitet. Die Umwandlung der übrigen Gebiete muß mit einer Entmischung bezüglich des Dotierungsmittels verbunden sein. Das Dotierungsmittel wird an manchen Stellen konzentriert; in den verarmten Bereichen wird schließlich die Grenzkonzentration unterschritten und die Umwandlung in die monokline Phase kann erfolgen.

Die hierfür nötige Diffusion kann nur bei höheren Temperaturen erfolgen. Somit ist es möglich, dotierte tetragonale Bereiche metastabil zu erhalten, obwohl deren Teilchenradius über dem kritischen Wert liegt. Zusätzlich muß natürlich noch eine veränderte Stabilität der dotierten Phasen im thermodynamischen Sinn berücksichtigt werden. Diese Überlegungen werden in letzter Zeit dadurch bestätigt, daß die Existenz von dotierter und undotierter tetragonaler Phase nebeneinander im System $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ nachgewiesen wurde (53). Die dotierte t' -Phase zeigt sich - verständlicherweise - wesentlich stabiler gegenüber der Phasenumwandlung.

Im vorliegenden Fall drängt sich speziell bei einer Betrachtung der eigenartigen Strukturierung des 102-Reflexes der tetragonalen Phase eine noch allgemeinere Formulierung der Verhältnisse auf. Innerhalb der aus den Kopräzipitaten dargestellten Substanzen scheint eine Verteilung von tetragonalen Domänen mit

variierendem Calciumgehalt vorzuliegen. Dies könnte z.B. auf Konzentrationsschwankungen im Niederschlag zurückgeführt werden. Mit fortschreitender Calcinierung wird die Substanz kristallin. Diffusionsvorgänge können bei Temperaturen unter 600°C aber noch nicht nennenswert stattfinden. Daher sollte die Verteilung des Calciums im Präzipitat die Phasenverteilung vorschreiben: Bereiche hoher Calciumkonzentration sollten kubische, gering oder nicht dotierte Bereiche sollten tetragonale Symmetrie annehmen. Die Ergebnisse von 5.2.1.2 deuten daraufhin, daß bei der insgesamt geringen Dotierung von 3.8 Mol-% CaO vor dem Einsetzen der Reaktion mindestens die Hälfte des Volumens von den tetragonalen Bereichen eingenommen wird.

Infolge der Konzentrationsschwankungen besitzen diese tetragonalen Domänen leicht voneinander abweichende Gitterkonstanten. Der Röntgenstrahl mittelt nun über das gesamte Probenvolumen und diese Verteilung der Gitterkonstanten führt dann zu dem festgestellten Verspannungsanteil der Reflexverbreiterung. Der beobachtete Verspannungsanteil kann nicht, wie bereits erwähnt, durch lokale Relaxationen um die Calciumionen bzw. Sauerstoffleerstellen im kubischen Gitter hervorgerufen werden. In diesem Fall sollte er mit zunehmender Dotierung der kubischen Phase, die durch das Ansteigen der Gitterkonstanten nachgewiesen wurde, zum Ende der Reaktion hin anwachsen. Experimentell wird aber der entgegengesetzte Verlauf festgestellt. Die durch die kubische und tetragonale Phase gemeinsam verursachten Peaks zeigen zwar auch eine deutliche Verbreiterung, aber keine derartige Strukturierung. Dies deutet auf einen merklichen Anteil an kubischer Phase mit 'normaler' Reflexform, der die Strukturierung der tetragonalen Reflexe überdeckt.

Für die Abhängigkeit der tetragonalen Gitterkonstanten ergibt sich eine Verschiebung des c/a' -Verhältnisses, mit $a' = a\sqrt{2}$, gegen Eins mit steigendem Calciumgehalt, d.h. die tetragonale Phase nähert sich immer mehr der kubischen Symmetrie. Undotierte

tetragonale Phase besitzt die längste c-Achse, dementsprechend liegt der 102-Reflex bei kleineren 2θ -Werten. Wie in Abb. 28 und 30 zu sehen ist, verschwindet genau dieser Bereich zu Beginn der Reaktion. Damit verbunden ist eine immense Abnahme der Verspannung und ein sprunghaftes Anwachsen der Teilchengröße. Im Rahmen der bisherigen Überlegungen kann diese Beobachtung mit dem Zerfall von kleinen, nur sehr gering dotierten tetragonalen Domänen erklärt werden. Liegt deren Calciumkonzentration unterhalb der Löslichkeitsgrenze der monoklinen Phase, so kann die Umwandlung sehr schnell erfolgen, da keine Diffusionsvorgänge nötig sind.

Mit zunehmendem Reaktionsfortschritt zerfällt die tetragonale Phase immer mehr in höher dotierte kubische Bereiche und monoklines Zirkondioxid. Im Rahmen des hier entwickelten Modells sollten sich die Bereiche mit den geringsten Calciumkonzentrationen bevorzugt umwandeln, da hier die geringsten Diffusionsbeiträge nötig sind. Dies steht auch im Einklang mit der Beobachtung, daß der Verspannungsanteil der Reflexverbreiterung mit fortschreitendem Zerfall der tetragonalen Phase abnimmt.

In den Abb. 43 und 44 ist die Verspannung 'e' gegen den Reaktionsgrad aufgetragen. Sieht man von den Anfangswerten ab, ergibt sich über weite Bereiche ein linearer Verlauf, was sich auch in den Korrelationskoeffizienten ausdrückt. Eine physikalische Begründung für diesen Zusammenhang kann nicht gegeben werden. Während sich bei 720°C die Verspannung 'e' auf einen Endwert einpendelt, geht sie bei 780°C nahezu auf Null zurück. Im Rahmen des Modells könnte dies damit gedeutet werden, daß bei der niedrigeren Temperatur noch ein gewisser Anteil der tetragonalen Phase mit dem höchsten Calciumgehalt erhalten bleibt.

Nimmt man also an, daß die Umwandlung $t \rightarrow m + k'$ zunächst in den gering dotierten tetragonalen Domänen einsetzt, so läßt sich die folgende grobe Näherung entwickeln: Die ursprüngliche statistische Verteilung der Calciumkonzentration bzw. der Verspannungsanteile in den tetragonalen Domänen wird während der Umwandlung nicht verändert. Nimmt man als Verteilung in erster

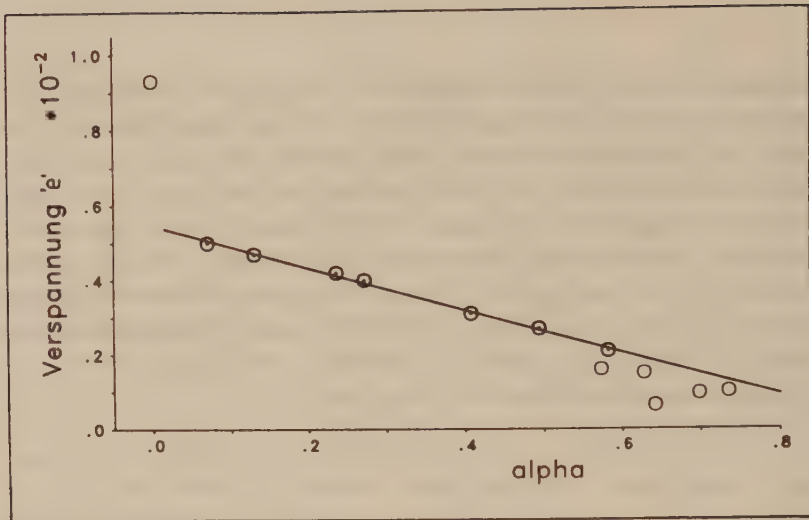


Abb. 43: Kinetik der Phasenumwandlung $t + k \rightarrow m + k'$ bei 720°C; 3.8 Mol-% CaO
 Verspannungsanteil des 111k/101t-Peaks in Abhängigkeit von α ; $\alpha * 100$ = Anteil an monokliner Phase in Mol-%
 Steig. = $-5.7E-3$ (2) Achs. = $5.47E-3$ (5) Korrr. = 0.9982

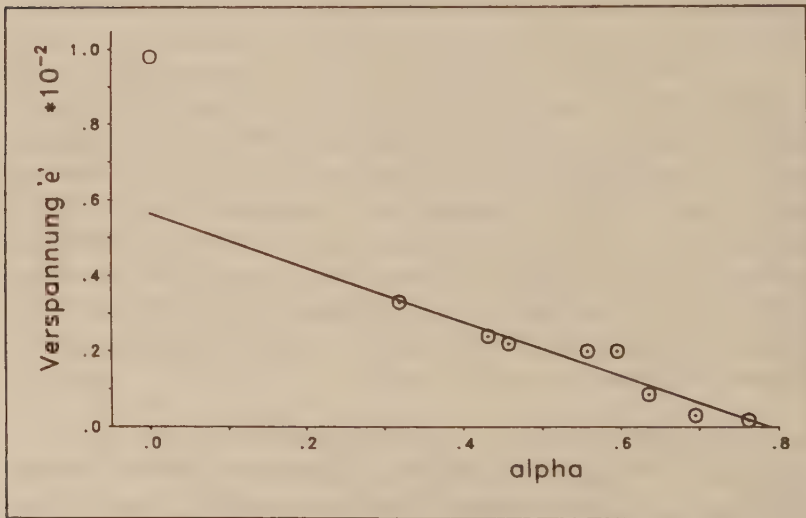


Abb. 44: Kinetik der Phasenumwandlung $t + k \rightarrow m + k'$ bei 780°C; 3.9 Mol-% CaO
 Verspannungsanteil des 111k/101t-Peaks in Abhängigkeit von α ; $\alpha * 100$ = Anteil an monokliner Phase in Mol-%
 Steig. = $-7.2E-3$ (9) Achs. = $5.6E-3$ (5) Korrr. = 0.9547

Näherung eine Gaußverteilung an, so erhält man den in Abb. 45 dargestellten Sachverhalt. Am Anfang liegt neben der kubischen nur die tetragonale Phase vor (45a). Von hohen Verspannungswerten - niedrigen Dotierungen - beginnend, verschwinden die den Flächenstücken der Glockenkurve entsprechenden Bereiche, indem sie sich in die monokline Phase umwandeln. Die aktuelle Grenze wird durch die nach der Reaktionszeit t noch auftretende maximale Verspannung $e(t)$ angegeben. Diese Grenze verschiebt sich im Verlauf der Reaktion von rechts nach links, entsprechend der festgestellten Abnahme der Verspannungsanteile (Abb. 45 b,c). Am Ende der Reaktion hat sich - im Idealfall - die gesamte tetragonale Phase umgewandelt; die Verspannungsanteile sind auf Null abgesunken (45d).

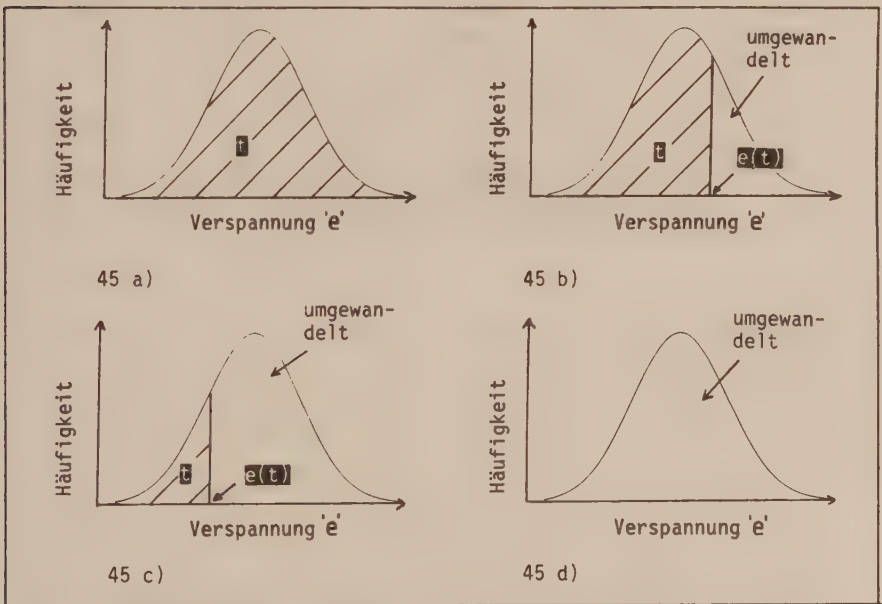


Abb. 45: Abnahme der maximalen Verspannung 'e' des kubisch/tetragonalen Phasengemisches durch die Umwandlung $t \rightarrow m + k$
Erklärung s. Text

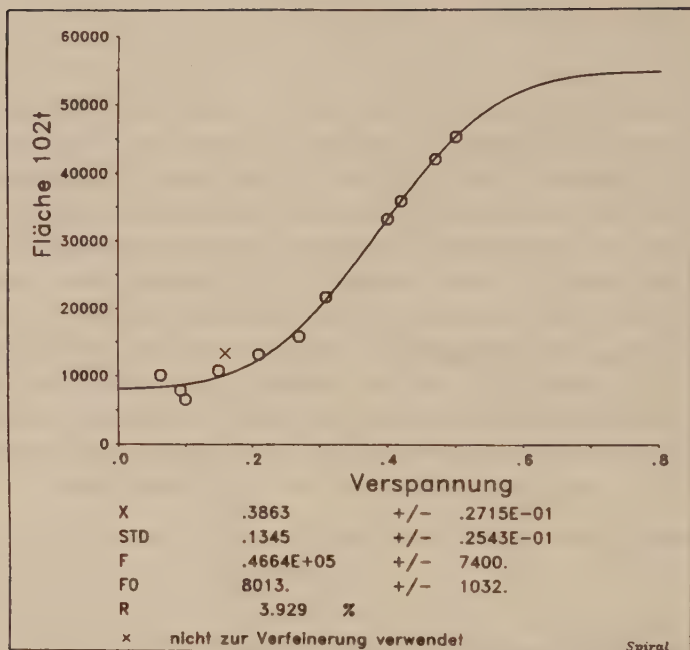


Abb. 46: Kinetik der Phasenumwandlung $k + t \rightarrow m + k'$ bei 720°C
Verteilungsfunktion der aus der Reflexformanalyse des $111k/101t$ ermittelten Verspannungen 'e'; Häufigkeiten sind durch die Flächen des $102t$ angenähert

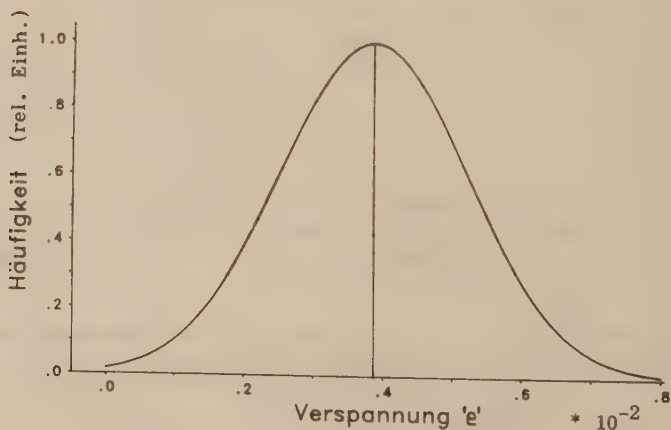


Abb. 47: Kinetik der Phasenumwandlung $k + t \rightarrow m + k'$ bei 720°C
Näherung für die Häufigkeitsfunktion der in den tetragonalen Domänen auftretenden Verspannungen in Form einer Gaußverteilung mit den in Abb. 46 erhaltenen Parametern

Die Gesamtzahl der zum Zeitpunkt t noch vorhandenen tetragonalen Domänen ist also proportional dem zu dieser Zeit noch verbliebenen schraffierten Flächenstück der Glockenkurve. Mathematisch entspricht dieses Flächenstück dem Integral über die Glockenkurve von $-\infty$, bzw. physikalisch sinnvoller von $e = 0$, bis $e(t)$. Besitzen die tetragonalen Domänen alle ungefähr das gleiche Volumen, so sollte dieses Flächenstück wiederum proportional der Fläche eines tetragonalen Reflexes sein. Hier bietet sich die im Abschnitt 6.2.2 näherungsweise bestimmten Fläche des 102-Reflexes an. In Abb. 46 ist $e(t)$ gegen die entsprechenden Flächen des 102t für die kinetische Reihe bei 720°C aufgetragen. Die eingezeichnete Kurve ergibt sich aus dem Integral über eine Glockenkurve mit den folgenden Parametern:

$$y(e(t)) = F \cdot \int_{-\infty}^{e(t)} \text{Gauss}\left(\frac{u - x}{\text{std}}\right) du + F_0$$

- x Mittelwert der Verteilung
- std Standardabweichung der Verteilung
- F Skalierungsfaktor für die normierte Gaußkurve
- F_0 additiver Term

Die Parameterwerte wurden mit dem mehrfach zitierten Verfeinerungsprogramm (62) optimiert. Es ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Die zugrunde liegende Verteilung der Verspannungen in den tetragonalen Domänen kann also näherungsweise mit einer Gaußverteilung mit einem Mittelwert von $e = 0.39 \cdot 10^{-2}$ und einer Standardabweichung von $\text{std} = 0.13 \cdot 10^{-2}$ beschrieben werden. Dies entspricht der in der Abb. 47 dargestellten Glockenkurve. Der Verspannungswert für die Ausgangssubstanz konnte nicht berücksichtigt werden, da hier kein zuverlässiger Wert für die Peakfläche zur Verfügung stand.

Für die Kinetik bei 780°C konnte aufgrund der höheren Umwandlungsgeschwindigkeit und der ungünstigeren Lage der Meßpunkte kein entsprechender Zusammenhang verfeinert werden.

Die Tatsache, daß der Mittelwert der Gaußverteilung von Null verschieden ist, verdient noch eine Bemerkung. Verspannungen innerhalb einer einzigen Phase müßten unbedingt im Mittel Null ergeben. Im Rahmen des vorliegenden Modells resultieren die Verspannungen zwar auch aus den unterschiedlichen Gitterkonstanten der tetragonalen Phase alleine. Der Röntgenstrahl mittelt aber gleichzeitig noch über das kubische Gitter. Demzufolge sollte der Betrag des Mittelwerts hier dem Unterschied zwischen dem d-Wert des 111k und des 101t einer tetragonalen Phase mittlerer Dotierung entsprechen. Aus dem Mittelwert $e = 0.386 \cdot 10^{-2}$ und einem d-Wert von 296 pm ergibt sich ein Δd von 1.14 pm. Eine exakte Überprüfung dieser Überlegung ist wegen der mangelnden Kenntnis der Dotierungen der verschiedenen Phasen nicht möglich. Im folgenden soll zumindest die Größenordnung der unterschiedlichen d-Werte abgeschätzt werden. Nimmt man für die kubische Phase eine Achse von 514.0 pm an, so ergibt sich ein d-Wert von 296.76 pm. Verwendet man für die tetragonale Phase näherungsweise die Achsen des undotierten, KOH-gefällten Zirkondioxids aus Abschnitt 5.1.1.2, so erhält man mit $a = 360.4$ pm und $c = 517.7$ pm einen d-Wert von 295.78 pm. Der Unterschied der beiden d-Werte von 1.0 pm steht in guter Übereinstimmung mit dem oben erhaltenen Wert. Dies zeigt, daß die erhaltene Verteilung der Verspannungen in der tetragonalen Phase eine sinnvolle Beschreibung der Verhältnisse darstellt.

Die Verspannungswerte der monoklinen Phase sind bei beiden kinetischen Reihen nahezu konstant und gegen Ende der Reaktion deutlich größer als die der kubischen Phase. Dies könnte auf einen geringfügigen Einbau von Calcium in das monokline Gitter zurückgeführt werden. Frühere Untersuchungen zeigten bei monoklinen Phasen im Gemisch mit kubischen Phasen steigenden Dotierungsgrades - ausgehend von Präzipitaten mit zunehmender Calciumkonzentration - geringfügig ansteigende Elementarzellvolumina(58). Dies deutet ebenfalls auf einen geringen Einbau von Calcium.

6.3 Ergebnisse der röntgenografischen Untersuchungen

6.3.1 Allgemeine Betrachtungen

In diesem Abschnitt soll der zeitliche Verlauf der Phasenumwandlung der metastabilen Phasengemische bezüglich der Abhängigkeit von Fällungsbedingungen, Dotierung und Temperatur näher untersucht werden. Wie in der Diskussion der Ergebnisse aus den Neutronenbeugungsaufnahmen bereits offensichtlich wurde, ist das vorliegende System sehr komplex. Bei einer röntgenografischen Untersuchung der Proben ergeben sich infolge der auftretenden Reflexüberlappungen als experimentelle Größen nur die Peakflächen der monoklinen Phase sowie der tetragonalen und kubischen Phase gemeinsam. Daraus läßt sich eindeutig aber nur der Anteil der monoklinen Phase berechnen, eine Aufspaltung in die Anteile der tetragonalen und kubischen Phase ist unmöglich (darauf wurde bei der Ableitung des Reaktionsgrades bereits hingewiesen). Da auf Grund der Charakterisierung der Ausgangssubstanzen aber davon ausgegangen werden muß, daß ein Gemisch aus kubischer und tetragonaler Phase vorliegt, ist es offensichtlich, daß die Gesamtheit der im Pulver ablaufenden Reaktionen durch die Angabe des monoklinen Anteils allein nicht ausreichend beschrieben wird. Insbesondere kann nicht zwischen eventuell auftretenden kubischen Ausgangs- und Produktphasen unterschieden werden.

Andererseits stellt der entsprechend Abschnitt 6.1.2 errechnete Anteil der monoklinen Phase in Mol-Prozent bezogen auf die gesamte Probe, diejenige Meßgröße dar, die mit der geringsten Zahl an vereinfachenden Annahmen auskommt. Jede darüber hinausgehende Interpretation erfordert die Hinzunahme einer Modellvorstellung bezüglich der ablaufenden Reaktionen. Die damit abgeleiteten Ergebnisse sind aber nicht mehr allgemeingültig, sondern von den vereinbarten Voraussetzungen abhängig.

Aus diesem Grund wird die Betrachtung der Ergebnisse in zwei Schritten ausgeführt. Zuerst soll mit einem Minimum an zusätzlichen Annahmen rein qualitativ die Abhängigkeit des Reaktionsumsatzes von Temperatur und Dotierung betrachtet werden. In einem zweiten Teil werden dann verschiedene Modellvorstellungen entwickelt und die Übereinstimmung der Meßdaten mit den daraus folgenden Zeitgesetzen quantitativ überprüft.

6.3.2 Qualitative Untersuchungen der kinetischen Reihen

Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß die in diesem Abschnitt in den grafischen Darstellungen eingezeichneten Kurven - soweit dies nicht ausdrücklich betont wird - keinen funktionellen Zusammenhang widerspiegeln, sondern allein aus Gründen der besseren Übersicht eingetragen wurden.

6.3.2.1 NaOH - gefällte Proben

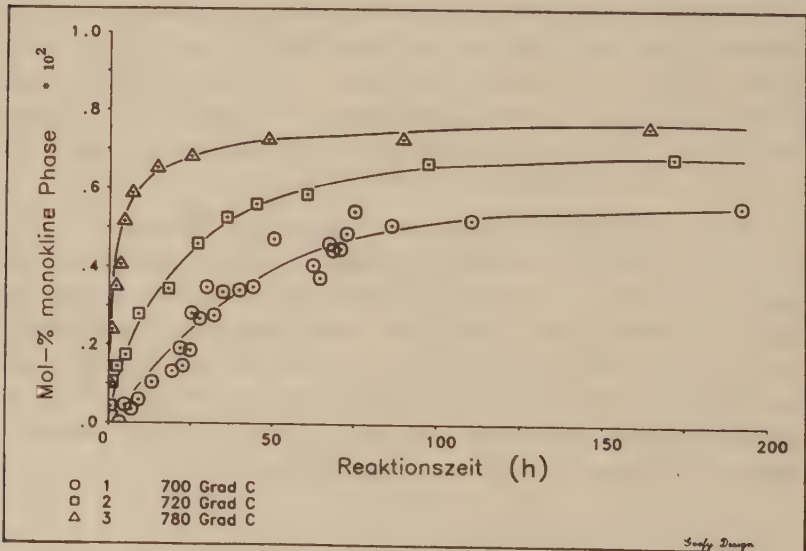


Abb. 48: Kinetische Reihen - 3.8 Mol-% CaO, NaOH - gefällt
Anteil an monokliner Phase (Mol-%) in Abhängigkeit
von der Reaktionszeit

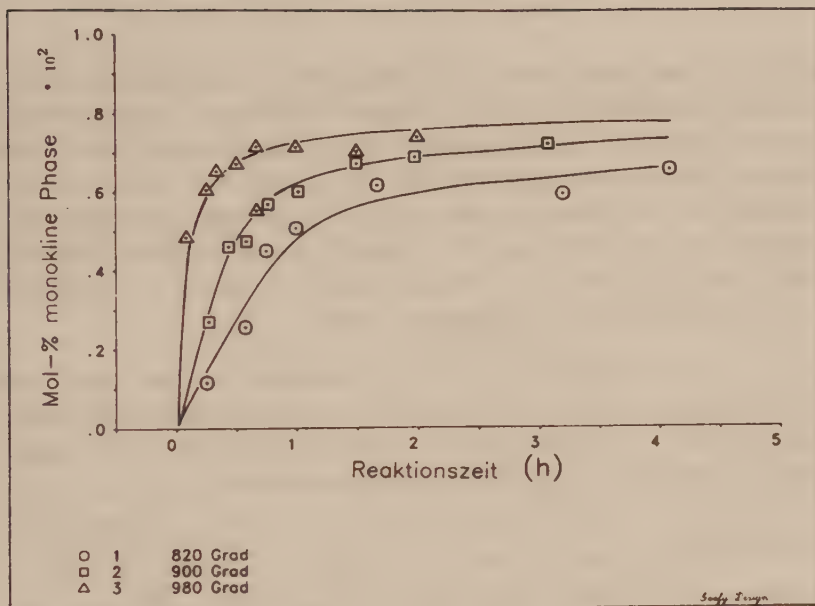


Abb. 49: Kinetische Reihen - 3.8 Mol-% CaO, NaOH - gefällt
Anteil an monokliner Phase (Mol-%) in Abhängigkeit
von der Reaktionszeit

Im folgenden soll die Bildung der monoklinen Phase aus den bei 500°C dargestellten, metastabilen Phasengemischen bei verschiedenen Temperaturen und konstanter Dotierung der Ausgangssubstanzen untersucht werden. Diese ergab sich aus den Analysen zu 3.8 Mol-% CaO. Die Fällung erfolgte ausschließlich aus NaOH.

In den Abb. 48 und 49 ist die Zunahme der monoklinen Phase für sechs verschiedene Temperaturen aufgetragen. Wie bei Beachtung der unterschiedlich skalierten Abszissen deutlich wird, variiert die Umwandlungsgeschwindigkeit zwischen 700°C und 980°C beträchtlich. Bei 980°C hat die Reaktion nach 2h bereits ihr Maximum erreicht, während bei 700°C noch kein Umsatz oberhalb der Nachweisgrenze festzustellen ist (Abschätzungen ergeben hierfür auch bei ungünstigen Halbwertsbreiten der Reflexe eine Grenze von 5%).

Bei 700°C deutet sich bereits eine Induktionsphase an, die mit sinkender Temperatur zunimmt. Bei 590°C läßt sich nach 200h noch kein Umsatz feststellen. Bei Temperaturen über 850°C wachsen die Reaktionsgeschwindigkeiten so stark an, daß die Festlegung der Umsatzkurven für geringe Reaktionsgrade nicht mehr möglich ist. Die Reaktionszeiten würden so kurz, daß die Zeit, bis die Proben das thermische Gleichgewicht erreichen, die Reaktionszeiten unkontrollierbar verfälschen würde.

Die Variation der Reaktionsgeschwindigkeit soll noch anhand eines Vergleichs der bis zum Erreichen eines Reaktionsgrades von $\alpha = 0.4$ benötigten Zeit verdeutlicht werden. Die Zahlenwerte wurden durch grafische Interpolation ermittelt.

Temperatur (°C)	700	720	780	820	900	980
$t_{\alpha=0.4}$ (min)	3480	1200	180	50	25	4

Neben der Temperatur sollte die Calciumkonzentration der Ausgangssubstanz die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Bei einem Vergleich der Umwandlungsgeschwindigkeiten von Proben mit unterschiedlicher Dotierung stellt sich aber das folgende Problem. Der maximal erreichbare Anteil an monokliner Phase hängt von der Ausgangsdotierung sowie von der Sättigungskonzentration der mit entstehenden kubischen Phase ab, da letztere das aus den monoklinen Bereichen ausgeschiedene Calcium aufnimmt. Je höher die Ausgangsdotierung bereits war, umso weniger monokline Phase kann überhaupt entstehen. Der maximal mögliche Anteil an monokliner Phase ergibt sich aus dem folgenden Zusammenhang:

$$\text{maximal mögl. Anteil an monokl. Ph.} = \left(1 - \frac{\text{Dot}^{\circ}}{\text{Dot}_{\text{SG}}} \right) * 100$$

Anteil an monokl. Phase in Mol-%
 Dot° Dotierung der Ausgangsverbindung
 Dot_{SG} Sättigungskonzentration der entstehenden kubischen Phase

Würde man diesen Zusammenhang nicht berücksichtigen, so würden höher dotierte Substanzen scheinbar immer unvollständig reagieren. Es erscheint daher sinnvoller, die Reaktionsgrade auf den jeweils maximal möglichen Umsatz zu beziehen. Dies führt vom bisher benutzten α zu einem α_{korrr} , das bei Erreichen des maximal möglichen Umsatzes den Wert 1 annimmt:

$$\alpha_{\text{korrr}} = \frac{\alpha}{1 - \text{Dot}^\circ / \text{Dot}_{\text{SG}}}$$

Bei dieser Betrachtungsweise erhält die Sättigungskonzentration einen großen Einfluß auf die Zahlenwerte von α_{korrr} . Während die Ausgangsdotierung über die Analysen zugänglich ist, verbleibt bei der Festlegung der Sättigungskonzentration aber eine beträchtliche Unsicherheit. Für den Temperaturbereich unterhalb 1000°C findet sich in der Literatur kein verläßliches Phasendiagramm für das System $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$. Dies läßt sich darauf zurückführen, daß bei den relativ niedrigen Temperaturen im Vergleich zum Schmelzpunkt die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts sehr langsam erfolgt. In diesem Bereich kann daher nur schwer zwischen der Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts und einer kinetischen Hemmung unterschieden werden.

Für die Festlegung der Sättigungskonzentration ergeben sich zwei Grenzfälle:

- Man extrapoliert auf einer Vertikalen im Bereich von 20 Mol-% CaO. Die daraus erhaltene Phasengrenze ist demzufolge temperaturunabhängig. Eine damit verbundene Verbindungsbildung CaZr_4O_9 wie bei Temperaturen über 1000°C konnte allerdings nicht beobachtet werden. Wird diese Grenze am Ende der Kinetik nicht erreicht, so schreibt man dies einer kinetischen Hemmung zu.
- Man geht davon aus, daß das thermodynamische Gleichgewicht in jedem Fall erreicht wird, und nimmt eine mit abnehmender Temperatur sinkende Löslichkeit von CaO in der kubischen

Phase an. In diesem Fall wird Dot_{SG} eine Funktion der Temperatur und muß für jede kinetische Reihe neu festgelegt werden. Eine gute Näherung sollte in diesem Fall der erreichte Plateauwert der Umsetzung darstellen.

Prinzipiell können sich beide Möglichkeiten natürlich auch überlagern.

Im folgenden soll nun vom einfacheren Fall der konstanten Phasengrenze ausgegangen werden. Nimmt man eine Sättigungskonzentration von 22 Mol-% CaO an - um Reaktionsgrade größer als 1 möglichst zu vermeiden - und berechnet die α_{korr} -Werte nach der obigen Formel, so sollte ein sinnvoller Vergleich der Umsatzkurven von Ausgangssubstanzen mit unterschiedlicher Dotierung möglich sein. Dieser neue Reaktionsgrad α_{korr} stellt nun keine unmittelbare

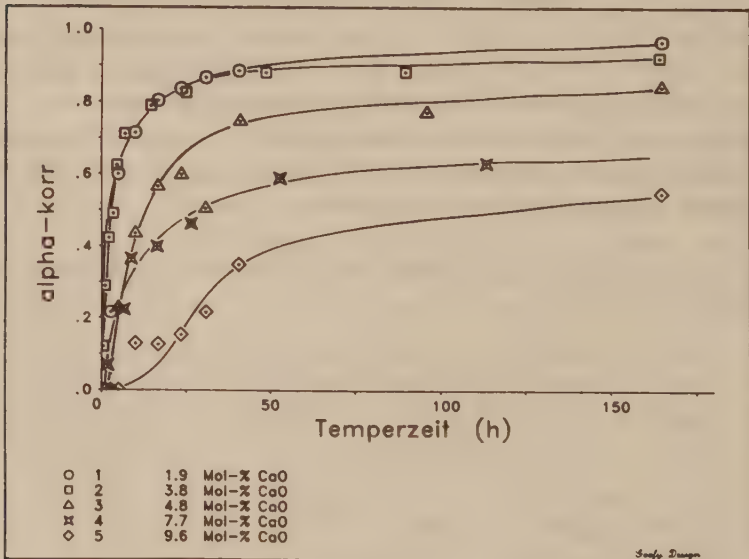


Abb. 50: Kinetische Reihen bei 780°C, NaOH-gefällt; Einfluß der Calciumdotierung auf die Bildung der monoklinen Phase aus den metastabilen Phasengemischen k/t unter Berücksichtigung der maximal möglichen Umsätze

Angabe des monoklinen Anteils in Mol-% mehr dar. Er gibt vielmehr den prozentualen Anteil bezogen auf den entsprechend der festgelegten Sättigungskonzentration der mit entstehenden kubischen Phase maximal möglichen Umsetzungsgrad an.

Die auf diese Weise berechneten Zeit-Umsatzkurven sind in Abb. 50 für fünf verschiedene Dotierungen bei 780°C dargestellt. Wie man der Grafik entnehmen kann, weichen die Kurven trotz der Verwendung von $\alpha_{\text{kor}}^{\circ}$ -Werten deutlich voneinander ab. Je höher die Ausgangsdotierung ist, um so langsamer steigt die Kurve an und um so niedriger liegt ihr Plateauwert. Keine der kinetischen Reihen bei 780°C erreicht den Wert $\alpha_{\text{kor}} = 1.0$. Die Phasenumwandlung ist also bei dieser Temperatur in keinem Fall so weit fortgeschritten, wie dies unter Voraussetzung der von 1000°C extrapolierten Phasengrenze möglich sein sollte.

Da auf Grund der Reflexüberlappungen zwischen verschiedenen tetragonalen und kubischen Phasen nicht differenziert werden kann, ist auch die Unterscheidung von kubischen Ausgangs- und Produktphasen nicht möglich. Deshalb kann aus dem Reaktionsgrad und der Ausgangsdotierung nur eine gemittelte Calciumkonzentration für alle im Gemisch vorliegenden tetragonalen und kubischen Phasen berechnet werden. Inwieweit diese Mittelwertbildung physikalisch sinnvoll ist, hängt davon ab, ob zwei unterschiedliche Edukt-Produktphasen oder ein Gemisch mit ausgeglichenem Dotierungsgrad vorliegt. Die Reflexintensitäten der überlagerten Phasen sind davon aber nahezu unabhängig.

Der mittlere Dotierungsgrad der nicht monoklinen Bereiche ergibt sich aus α zu:

$$\text{Dot}(t) = \frac{\text{Dot}^{\circ}}{1 - \alpha(t)}$$

$$\alpha: \quad \text{Mol-\% monokline Phase} / 100.0$$

In Abb. 51 ist die mittlere Dotierung der nicht monoklinen Bereiche anstelle von α_{kor}^* gegen die Temperzeit aufgetragen. Es zeigt sich, daß die kinetischen Reihen alle auf sehr ähnliche Dotierungsgrade zulaufen. Zudem wird deutlich, daß die Entmischung der hochdotierten Proben in einem wesentlich engeren Bereich verläuft. Mittelt man über die festgestellten Endwerte, so ergibt sich ein mittlerer Calciumgehalt von 15.0 (1.5) Mol-% CaO bei 780°C.

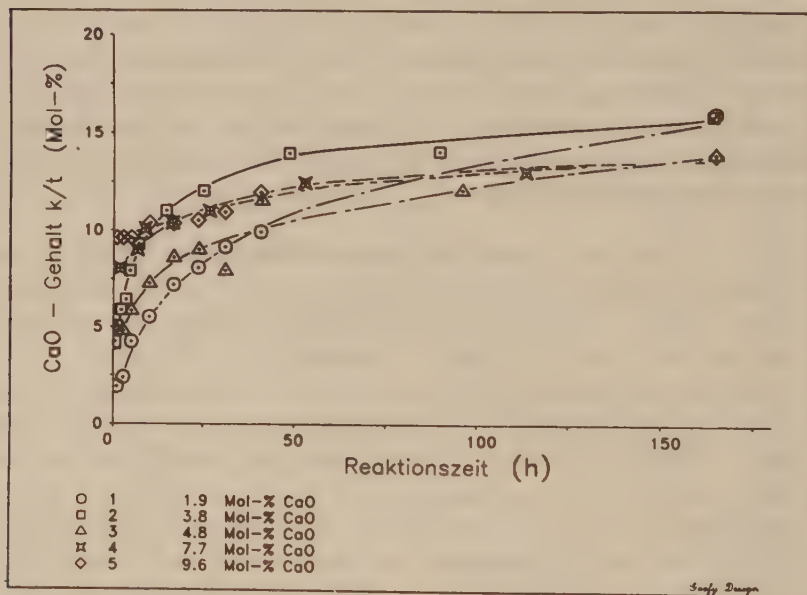


Abb. 51: Kinetische Reihe bei 780°C, NaOH-gefällt; Abhängigkeit der mittleren Calciumkonzentration in den nicht monoklinen Bereichen von der Temperzeit bei unterschiedlicher Dotierung der Ausgangssubstanzen

Bei 680°C und 880°C wurden ähnliche Reihenversuche durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Abb. 52 bis 54 dargestellt. Um die Übersichtlichkeit zu erhöhen, wurde zur Zusammenfassung der Ergebnisse eine andere Darstellungsweise gewählt. Jede Temperprobe wird durch einen Kreis dargestellt. Das schraffierte Kreissegment entspricht in seinem Flächenanteil dem berechneten Reaktionsgrad α_{kor}^* .

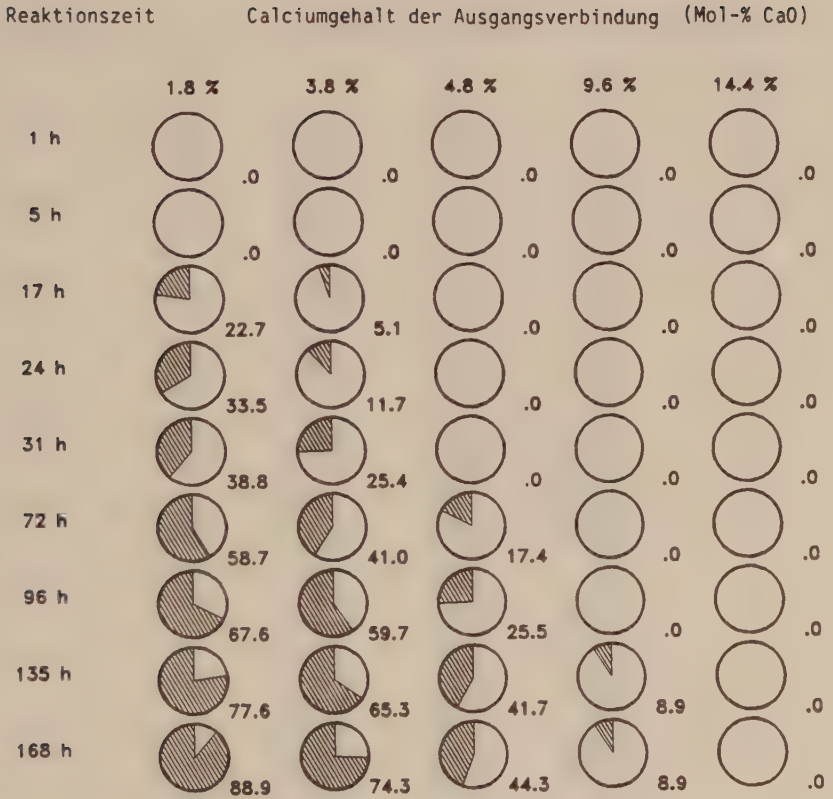


Abb. 52: Kinetik der Phasenumwandlung $k + t \rightarrow m + k'$ bei 680 °C; Ausgangssubstanzen NaOH-gefällt
 die schraffierten Kreissegmente entsprechen dem Anteil an monokliner Phase bezogen auf den maximal möglichen Umsatzgrad - α_{korr}

Reaktionszeit Calciumgehalt der Ausgangsverbindung (Mol-% CaO)

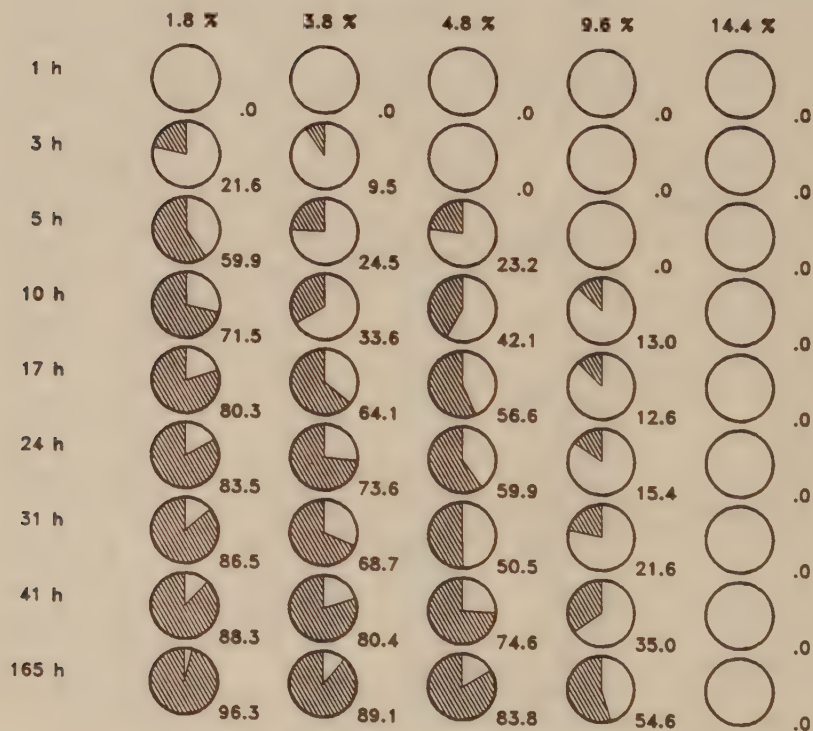


Abb. 53: Kinetik der Phasenumwandlung $k + t \rightarrow m + k'$ bei 780 °C; Ausgangssubstanzen NaOH-gefällt die schraffierten Kreissegmente entsprechen dem Anteil an monoklinen Phase bezogen auf den maximal möglichen Umsatzgrad - α_{kor}

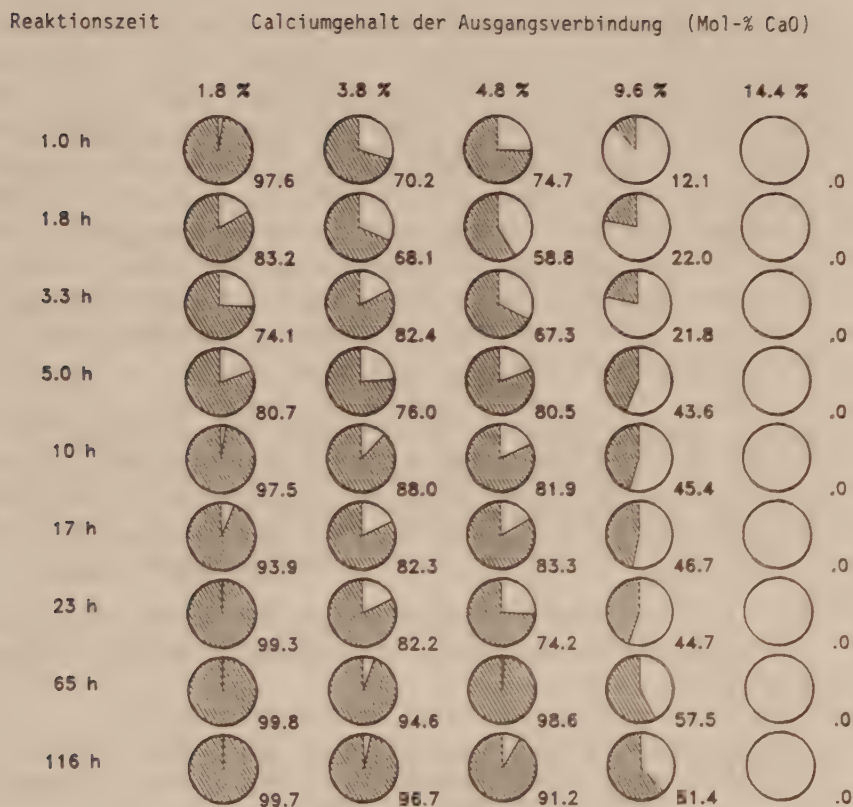


Abb. 54: Kinetik der Phasenumwandlung $k + t \rightarrow m + k'$ bei 880 °C; Ausgangssubstanzen NaOH-gefällt
 die schraffierten Kreissegmente entsprechen dem Anteil an monokliner Phase bezogen auf den maximal möglichen Umsatzgrad - α_{kor}

Zu Vergleichszwecken werden auch die bereits besprochenen Reihen bei 780°C in Abb. 53 nochmals mit dieser Symbolik aufgeführt.

Bei 680°C (Abb.52) erfolgt die Umwandlung sehr schleppend. Alle Proben zeigen eine Induktionszeit, die mit steigendem Calciumgehalt zunimmt. Die Umwandlungsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Dotierung stark ab. Bei Erhöhung der Temperatur auf 780°C (Abb.53) verringert sich die Induktionszeit und die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt zu. Bei 880°C (Abb.54) kann bei den gewählten Temperzeiten keine Induktionszeit mehr festgestellt werden. Die maximalen Umsätze erreichen bei den gering dotierten Proben nahezu 100 %. Unter den gleichen Bedingungen getemperte Proben mit einer Ausgangsdotierung von 14.4 Mol-% CaO bzw. 19.2 Mol-% CaO zersetzten sich überhaupt nicht.

Insgesamt zeigt sich hier also eine deutliche Verminderung des Anteils an monokliner Phase mit zunehmendem Calciumgehalt. Der unmittelbare Einfluß der Ausgangsdotierung ist durch die Verwendung der α_{kor} -Werte bereits berücksichtigt. Eine Erhöhung der Temperatur wirkt diesem hemmenden Einfluß entgegen.

Zur besseren Übersicht sind in der folgenden Tabelle 22 die mittleren Dotierungsgrade der nicht monoklinen Bereiche am Ende der Reaktion aufgelistet:

Tabelle 22: Kinetik der Phasenumwandlung $k + t \rightarrow m + k'$
mittlerer Calciumgehalt der nicht monoklinen Bereiche in Mol-% CaO am Ende der Reaktion

Temp.	Calciumgehalt der Ausgangssubstanz (Mol-% CaO)					
	1.9	3.8	4.8	7.7	9.6	Mittelwert
680°C	6.8	9.6	9.2	12.6	11.2	9.9 (2.2)
780°C	17.3	15.8	14.1	14.0	13.9	15.0 (1.5)
880°C	23.8	21.3	17.1	16.8	14.8	18.8 (3.7)

Wie zu erwarten, nimmt der Calciumgehalt der nicht monoklinen Bereiche am Reaktionsende bei jeder Dotierung mit dem Übergang zu höheren Temperaturen zu. Aber nur die beiden Proben mit der geringsten Dotierung erreichen bei 880°C die postulierte Phasengrenzkonzentration. Von der Probe mit 1.9 Mol-% CaO Ausgangsdotierung wird sie sogar überschritten. Ob dies auf Ungenauigkeiten bei der Bestimmung des Reaktionsgrades bzw. der Ausgangsdotierung oder auf die Bildung einer Calcium-reicheren Verbindung zurückzuführen ist, läßt sich nicht entscheiden.

In der Mehrzahl der Fälle wird die postulierte Phasengrenze also weit unterschritten. Dies könnte darauf hindeuten, daß die Annahme einer von der Temperatur abhängigen Phasengrenze die vorliegenden Verhältnisse besser beschreibt. In diesem Fall sollte der erreichte Endwert nur von der Temperatur, nicht aber von der Ausgangsdotierung abhängen. Wie die Werte in der Tabelle 22 zeigen, ist auch diese Annahme nicht akzeptabel. Die erreichten Endwerte werden noch stark von der Ausgangsdotierung beeinflusst. Die berechneten Mittelwerte sind nicht repräsentativ für die von den unterschiedlich dotierten Substanzen bei einer Temperatur erreichten Endwerte. Offensichtlich ist der erreichte Umwandlungsgrad nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom Calciumgehalt der Ausgangssubstanz abhängig.

Diese Erscheinung könnte mit der folgenden Überlegung erklärt werden. Das Ausgangsmaterial besteht aus einem Phasengemisch aus kubischer und tetragonaler Phase. Die Keimbildung kann nur in nicht oder nur sehr gering dotierten tetragonalen Bereichen erfolgen. Bleibt das Wachstum der Keime auf eine bestimmte Volumeneinheit beschränkt, z.B. einen Kristallit, so wird die Produktmenge direkt von der Anzahl der vorhandenen Keime abhängen. Eine hochdotierte Ausgangssubstanz mit einem geringen tetragonalen Anteil und dementsprechend geringer Anzahl an Keimen wird auch wenig monokline Phase bilden. Kubische Bereiche reagieren nur, wenn sie mit tetragonalen Bereichen so eng verwachsen sind, daß

deren Umwandlung auf sie übergreift. Bei der Umwandlung der kubischen Phase kommt zusätzlich noch die Diffusion der Calcium- und Zirkonionen ins Spiel. Die Umwandlung der kubischen Bereiche sollte deshalb deutlich langsamer erfolgen. Mit zunehmender Temperatur wird die Keimbildung auch in höher dotierten tetragonalen Bereichen erleichtert und der Anteil an monokliner Phase steigt.

Betrachtet man nun eine Dotierung mit genügend hohem Anteil an tetragonaler Phase bei verschiedenen Temperaturen, so wäre die Anzahl an potentiellen Keimen konstant. Ist diese genügend hoch, so sollte sich die mit der Temperatur variierende Keimbildungsrate nur auf die Reaktionsgeschwindigkeit, aber nicht auf den erreichten Endzustand auswirken. Der maximal erreichte Umsetzungsgrad wäre dann nur noch thermodynamisch bestimmt. Am Ende der Reaktion würden dann die monokline Phase und eine entsprechend dotierte kubische Phase miteinander im Gleichgewicht stehen. Trägt man in diesem Sinn die aus den Plateauwerten ermittelten Endwerte für die kinetischen Reihen mit 3.8 Mol-% CaO gegen die Temperatur auf, so erhält man Abb. 55.

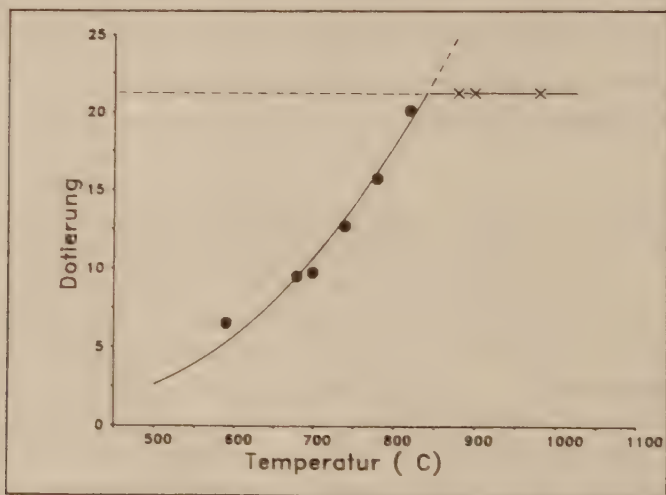


Abb. 55: Kinetik der Phasenumwandlung - 3.8 Mol-% CaO / NaOH gefällt; Abhängigkeit der mittleren Calciumkonzentration der nicht monoklinen Bereiche am Reaktionsende von der Temperatur - Erläuterung der berechneten Kurve siehe Text

Der Calciumgehalt der kubischen Phase steigt mit der Temperatur an - entsprechend einer zunehmenden Löslichkeit für CaO - und erreicht bei ca. 830°C den Wert der Phasengrenze von 21.3 Mol-% CaO. Diese scheint im Rahmen der Meßfehler identisch mit der von höheren Temperaturen aus dem Phasendiagramm extrapolierten Löslichkeitsgrenze. Der konstante Wert deutet auf eine Verbindungsbildung, wenn auch die bei höheren Temperaturen beschriebene Fernordnung nicht festgestellt werden konnte.

Unter 830°C nimmt die Löslichkeit mit der Temperatur ab. Nimmt man an, daß der Grenzwert thermodynamisch bestimmt wird, so kann man folgende Überlegung entwickeln. Liegen am Ende der Reaktion nur noch kubische und monokline Phase miteinander im Gleichgewicht vor, so sollte für die Verteilung des Calciums gelten:

$$\mu_k = \mu_m$$

μ chemisches Potential des Ca^{2+} in der jeweiligen Phase

$$\mu_k^\circ + RT \ln a_k = \mu_m^\circ + RT \ln a_m$$

a Aktivitäten des Ca^{2+} in den jeweiligen Phasen

a_m kann aufgrund der geringen Löslichkeit von CaO in monoklinem Zirkondioxid in erster Näherung als konstant angenommen werden

$$\ln a_m \approx C = \text{konstant}$$

damit ergibt sich

$$\mu_k^\circ + RT \ln a_k = \mu_m^\circ + RT C$$

$$\ln a_k = \frac{\mu_m^\circ - \mu_k^\circ}{RT} + C$$

$$a_k = C' \cdot \exp(\Delta \mu / RT)$$

$$\Delta \mu = \mu_m^\circ - \mu_k^\circ$$

Setzt man an die Stelle der Aktivität a_k die ermittelten Calciumkonzentrationen ein, so ergeben sich bei einer Verfeinerung der abgeleiteten Gleichung auf die Meßdaten die folgenden Parameterwerte:

$$\begin{aligned}C' &= 2479 \text{ (1197)} \\ \Delta\mu &= -43.9 \text{ (4.1)} \quad \text{kJ/Mol}\end{aligned}$$

Der Wert von $\Delta\mu$ liegt in einer sinnvollen Größenordnung. Die berechnete Kurve zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Meßpunkten ($R_{qu} = 5.6\%$). Inwieweit diese Überlegung eine korrekte Beschreibung der realen Verhältnisse darstellt, kann allein aus der guten Übereinstimmung aber nicht entschieden werden. Hierzu wäre eine genauere Kenntnis der thermodynamischen Kenngrößen für dieses System notwendig.

6.3.2.2 KOH - gefällte Proben

Die bisher behandelten Ergebnisse wurden an Proben erhalten, die mit NaOH als Base gefällt worden waren. Vollkommen analog wurden auch kinetische Untersuchungen an mit KOH gefällten Proben durchgeführt. Diese zeigten in allen Fällen eine wesentlich geringere Umwandlungsgeschwindigkeit. Bei höheren Calciumdotierungen erfolgte innerhalb der betrachteten Zeiträume überhaupt keine Umwandlung. Abgesehen von wenigen Ausnahmen erübrigt sich infolgedessen eine grafische Darstellung der Ergebnisse. Zur Übersicht sind in der Tabelle 23 die Endwerte des monoklinen Anteils für die verschiedenen kinetischen Reihen aufgelistet. Die Angaben beziehen sich auf den im vorigen Abschnitt definierten $\alpha_{\text{kor}}^{\text{kor}}$ -Wert. Der von der Ausgangsdotierung abhängige, maximale Umsatzgrad ist damit berücksichtigt.

Tabelle 23: Kinetik der Phasenumwandlung - KOH-gefällte Proben
Anteile der monoklinen Phase am Reaktionsende unter
Berücksichtigung des maximal möglichen Umsatzes -
 α_{korr}

Temp.	Calciumgehalt der Ausgangssubstanz (Mol-% CaO)					
	1.8	3.2	5.1	6.4	9.6	12.8
680°C	0.17	0.0		0.0	0.0	0.0
780°C	0.45	0.0	0.0	0.24	0.0	0.0
880°C	0.27	0.0	0.40	0.0	0.0	0.0

Die Proben sind wesentlich reaktionsträger als die NaOH-gefällten Präparate. Nur die Probe mit 1.8 Mol-% CaO reagiert bei allen Temperaturen. Bei höheren Dotierungen tritt bei der Mehrzahl der Proben überhaupt keine Reaktion auf. Bei zwei Proben wurde noch eine Umsetzung beobachtet. Ein Zusammenhang mit dem Dotierungsgrad oder der Reaktionstemperatur ist aber nicht erkennbar. Dieser Unterschied im Reaktionsverhalten hängt offenbar mit den verschiedenen Fällungsbedingungen zusammen. Da nach den Analysenergebnissen der K^+ -Gehalt in den KOH-gefällten Proben wesentlich niedriger als der Na^+ -Gehalt in den NaOH-gefällten Proben liegt, erscheint es plausibel, nicht eine hemmende Wirkung der K^+ -ionen, sondern einen beschleunigenden Einfluß der Na^+ -ionen anzunehmen. Dies steht auch in Einklang mit den Ergebnissen aus anderen Abschnitten der vorliegenden Arbeit. Dort konnten die Beobachtungen mit der Annahme einer erleichterten Keimbildung für die neue monokline Phase im Fall der NaOH-Fällung erklärt werden. Bei den KOH-gefällten Proben hingegen scheint die Keimbildung erschwert abzu-
laufen und zudem mehr von äußeren Zufälligkeiten beeinflusst zu werden.

In Abb. 56 sind die α_{korr} -Werte für vier verschiedene kinetische Reihen gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Auch hier spiegelt sich der Einfluß von Zufälligkeiten in dem unregelmäßigen Verlauf der Kurven. Eine sinnvolle Diskussion der Umsatzkurven erscheint daher nicht angebracht.

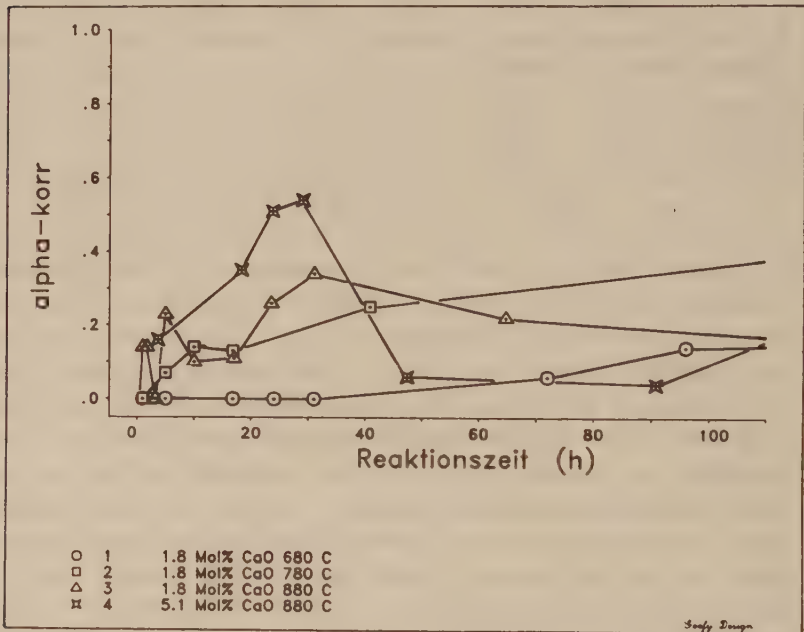


Abb. 56: Kinetik der Phasenumwandlung - KOH-gefällte Proben
Anteile an monokliner Phase in Abhängigkeit von der
Temperatur; Angabe in α_{korr} -Werten, d.h. bezogen auf
den maximal möglichen Umsatz

6.3.3 Quantitative Untersuchungen

6.3.3.1 Allgemeine Betrachtungen - isokinetischer Bereich

Um eine Phasenumwandlung zu bewirken, muß im thermodynamischen Sinn eine intensive Variable wie z.B. der Druck oder die Temperatur über den Stabilitätsbereich der ursprünglichen Phase hinaus verändert werden. Die folgenden Betrachtungen sollen auf die Temperatur als Parameter beschränkt werden. Im allgemeinen wird man z.B. eine Phase unter den Gleichgewichtspunkt abkühlen und damit einen metastabilen Zustand erzwingen. Die Kinetik der entstehenden Phasenumwandlung beschreibt dann die Einstellung des neuen Gleichgewichtszustands in Abhängigkeit von der Zeit. Dies bedeutet nichts anderes als die Umwandlung in die bei der neuen Temperatur stabile Phase.

Es hat sich bei der Betrachtung von kinetischen Messungen als sinnvoll erwiesen, zwei zeitlich aufeinander folgende Stadien der Umwandlung zu unterscheiden.

- Keimbildung

Bevorzugt an der Oberfläche der Kristallite bilden sich aus besonders geeigneten Bereichen, sogenannten potentiellen Keimen, aktive Keime. Diese stellen den Ausgangspunkt für die beginnende Umwandlung dar.

- Keim- bzw. Phasenwachstum

Ausgehend von den aktiven Keimen erfolgt das Wachstum der neuen Phase in die metastabile Phase hinein. Das Wachstum kann auf verschiedenen Mechanismen beruhen. Dies gibt Anlaß zu verschiedenen Zeitgesetzen, auf die aber hier nicht alle eingegangen werden kann.

Diese beiden Schritte, Keimbildung und Phasenwachstum, erfolgen nur bezogen auf eine Stelle der Probe zeitlich hintereinander. Bezogen auf das gesamte Probenvolumen können sie natürlich

auch nebeneinander ablaufen. Die Keimbildung kann homogen oder heterogen ablaufen. Potentielle Keime für die heterogene Keimbildung können z.B. Einschlüsse, Verunreinigungen oder Bereiche mit einem stark gestörten Gitter sein. Die homogene Keimbildung ist in der Regel mit Eigenfehlordnung oder mit durch Druck- oder Temperaturschwankungen bedingten Dichtefluktuationen verknüpft; im vorliegenden Fall könnten dies z.B. Konzentrationsfluktuationen des Dotierungsmittels sein. Zur mathematischen Beschreibung werden im allgemeinen zwei Begriffe eingeführt. Die Nukleationsrate beschreibt den Bruchteil an potentiellen Keimen, der pro Volumen und Zeit aktiviert wird. Die Wachstumsgeschwindigkeit gibt den Fortschritt der neuen Phase, ausgehend von den aktivierten Keimen, in der Richtung senkrecht zur Ausbreitungsfront, an.

Nach Avrami (65) kann man in vielen Fällen davon ausgehen, daß innerhalb eines bestimmten Bereiches eine Veränderung der äußeren Bedingungen Nukleationsrate und Wachstumsgeschwindigkeit gleichsinnig beeinflusst. Daraus ergibt sich, daß innerhalb dieses Bereiches der Quotient aus den beiden Größen konstant bleibt. Diesen Bereich nennt Avrami den isokinetischen Bereich. Weiterhin führt Avrami die Größe $\tau = t \cdot n$ ein, wobei t die 'normale' Reaktionszeit und n die Nukleationsrate darstellt. Geht man zur Beschreibung der Umsatzkurven von dieser neuen Variablen τ anstelle von t aus, so werden alle Kurven durch ein und dieselbe Gleichung beschrieben, solange die Änderungen der äußeren Parameter innerhalb des isokinetischen Bereiches erfolgen. Senkt man z.B. die Temperatur, so verringert sich die Nukleationsrate und die Wachstumsgeschwindigkeit. Gleichzeitig verlängert sich aber die Zeit, bei der ein bestimmter Reaktionsgrad erreicht wird. Das Produkt $t \cdot n$ verändert sich infolgedessen nur wenig.

Diese Überlegungen sollen nun auf die vorliegenden kinetischen Reihen angewendet werden. Das metastabile System ist hier aufgrund der Darstellungsweise aus den gefällten Hydroxiden entstanden. Das Tempern der Proben erfolgte in einem Temperaturbereich unterhalb der Stabilitätsgrenze der tetragonalen Phase und stellt deshalb formal eine Unterkühlung des Systems dar; das metastabile Phasengemisch entspricht formal der unterkühlten Hochtemperaturphase.

Um die Meßdaten auf dieses Konzept hin zu überprüfen, gibt es mehrere Möglichkeiten, die aber alle auf der folgenden Überlegung beruhen: Im isokinetischen Bereich sind α und τ eindeutig miteinander verknüpft und die Beziehung der beiden Größen von der Temperatur unabhängig. Es gilt daher

$$\alpha = f(\tau) \quad \tau_{\alpha} = t_i^{\alpha} * n_i$$

$$\ln \tau_{\alpha} = \ln(t_i^{\alpha}) + \ln(n_i) = \text{konst.}$$

bei der Temperatur T_i

Man trägt für mehrere kinetische Reihen bei verschiedenen Temperaturen Punkte mit gleichem α gegen $\ln(t)$ auf. Sind die Punkte einer Kinetik bei T_1 gegen die entsprechenden Punkte einer Kinetik bei T_2 alle um den gleichen Betrag parallelverschoben, so ist dieses Prinzip erfüllt. Der Betrag der Verschiebung ergibt sich aus dem obigen Zusammenhang zu $\ln(n_2) - \ln(n_1)$ und ist für alle Punktepaare zweier kinetischen Reihen konstant.

Verbindet man alle Punkte der verschiedenen kinetischen Reihen mit gleichem Umsatz miteinander, so sollte sich eine Schar paralleler Kurven ergeben, die alle um den Betrag $\ln(\tau_{\alpha_2}) - \ln(\tau_{\alpha_1})$ gegeneinander versetzt sind. In Abb. 57 sind für die kinetischen Reihen mit 3.8 Mol-% CaO Ausgangsdotierung im Temperaturbereich zwischen 700°C und 980°C für jede Kinetik jeweils vier Punkte mit $\alpha_{\text{kor}} = 0.10, 0.25, 0.50$ und 0.70 in ein Koordinatensystem $1/T$ gegen $\ln(t)$ eingetragen. Wie man erkennen kann, ergibt sich sehr schön die von Avrami postulierte Schar parallelverschobener Kurven.

Dieser Zusammenhang läßt sich auch rechnerisch verifizieren. Zu diesem Zweck berechnet man die zu bestimmten α_{kor} -Werten zugehörigen 'reduzierten' Reaktionszeiten. Diese erhält man aus den 'normalen' Zeiten, indem man durch die zum Erreichen eines bestimmten Reaktionsgrades bei der jeweiligen Temperatur benötigten Zeit dividiert:

$$t' = t / t_{\alpha=u} \quad , \quad \text{wenn bei } T \text{ nach } t_{\alpha=u} \text{ der Reaktionsgrad } \alpha_u \text{ erreicht wird}$$

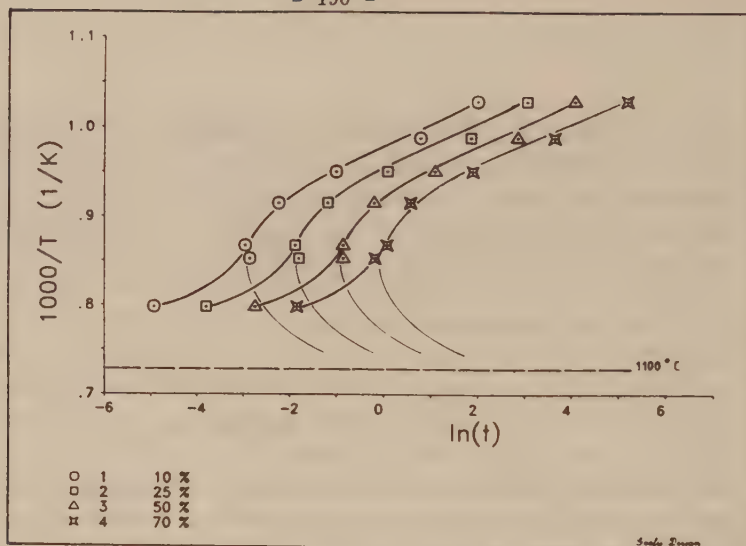


Abb. 57: Kinetik der Phasenumwandlung - 3.8 Mol-% CaO / NaOH .
Abhängigkeit der zum Erreichen eines bestimmten Reaktionsgrades benötigten Temperaturzeit t von der Temperatur T
Auftragung von $1000/T$ gegen $\ln(t)$ für vier Reaktionsgrade

Tabelle 24: Kinetik der Phasenumwandlung - 3.8 Mol-% CaO / NaOH
Test auf isokinetischen Bereich; Erklärung s. Text

Temp.	$\ln(t, \alpha=0.10)$	$\ln(t, \alpha=0.25)$	$\ln(t, \alpha=0.50)$	$\ln(t, \alpha=0.70)$
700°C	-2.07	-1.02	$\equiv 0.0$	1.11
740°C	-2.06	-0.99		0.79
780°C	-2.10	-1.01		0.80
820°C	-2.05	-0.99		0.77
880°C	-2.11	-1.03		0.93
900°C	-2.01	-0.95		0.67
980°C	-2.18	-1.05		0.90
Mittelwert	-2.08	-1.00		0.85
Standardabw.	0.06	0.03		0.14
in Proz.	2.7 %	3.2 %		16.7 %

$$\begin{aligned} \text{mit} \quad \tau^\alpha &= t_i^\alpha \cdot n_i & \text{gilt} \\ t_i^\alpha &= \tau^\alpha / n_i \end{aligned}$$

für t' ergibt sich damit

$$t_i'^\alpha = \frac{t_i^\alpha}{t_i^{\alpha=n}} = \frac{\tau^\alpha}{n_i} : \frac{\tau^{\alpha=n}}{n_i} = \frac{\tau^\alpha}{\tau^{\alpha=n}} \cdot \frac{n_i}{n_i}$$

Die Beziehung zwischen α und τ ist aber innerhalb des isokinetischen Bereiches von der Temperatur unabhängig, also gilt

$$t_i'^\alpha = \frac{\tau^\alpha}{\tau^{\alpha=n}} = \text{konstant}$$

Ist dieses Konzept erfüllt, so sollte sich für einen bestimmten Reaktionsgrad also bei allen kinetischen Reihen derselbe Wert für die zugehörige reduzierte Zeit t' ergeben. Wie sich aus der letzten Gleichung ergibt, ist t' unabhängig von der Temperatur; die temperaturabhängige Nukleationsrate n_i fällt bei der Quotientenbildung heraus.

Inwieweit diese Beziehung von den vorliegenden Meßdaten erfüllt wird, geht aus den Werten in Tabelle 24 hervor. Es handelt sich um die kinetischen Reihen mit 3.8 Mol-% CaO Ausgangsdotierung. Die α -Werte wurden den geglätteten Zeit-Umsatzkurven entnommen. Als Bezugszeit wurde $t^{\alpha=0.5}$ gewählt. Um die in der Abb. 57 gewählte Dimension der Abszisse beizubehalten, wurden nicht die t' -Werte, sondern die entsprechenden $\ln(t')$ -Werte für den Vergleich herangezogen. Definitionsgemäß muß der Wert in der dritten Spalte - $\ln(t_i'^{\alpha=0.5}) = \ln(t_i^{\alpha=0.5}/t_i^{\alpha=0.5})$ - Null ergeben. Wie man erkennen kann, stimmen die $\ln(t')$ -Werte bis zu einem Reaktionsgrad über 0.5, entsprechend einem Umsatz über 50%, sehr gut überein. Dies läßt sich auch aus den geringen Standardabweichungen der berechneten Mittelwerte ersehen. Erst für $\alpha_{\text{korr}} = 0.7$ beginnen die Werte deutlich stärker zu variieren. Dies deutet daraufhin, daß sich bei höheren Umsätzen der Reaktionsmechanismus mit der Temperatur ändert. Bis zu einem Umsatz von $\alpha_{\text{korr}} = 0.5$ läuft die Phasenumwandlung in dem hier betrachteten Temperaturbereich aber offensichtlich nach dem gleichen Muster ab.

Der Calciumgehalt der Ausgangssubstanzen stellt einen weiteren Parameter dar, der Einfluß auf Keimbildung und Phasenwachstum nimmt. Deshalb wurde die Abhängigkeit von der Calciumkonzentration analog auf isokinetisches Verhalten untersucht. Die experimentelle Überprüfung ergab aber keine Übereinstimmung mit dem angenommenen Konzept. Es ergaben sich weder parallele Kurvenscharen im $\ln(t)/x_{Ca}$ - Diagramm, noch konstante Differenzen bei der Verwendung einer reduzierten Zeit t' . Die Voraussetzungen für isokinetisches Verhalten sind hier also nicht erfüllt. Die Dotierung der Ausgangssubstanz wirkt sich auf die Prozesse, die Keimbildung bzw. Phasenwachstum bewirken, in unterschiedlicher Art und Weise aus.

6.3.3.2 Quantitative Beschreibung mittels Zeitgesetzen

Vor dem Versuch, die Umsatzkurven der Festkörperreaktionen durch Zeitgesetze quantitativ zu beschreiben, soll noch einmal auf den Begriff des Reaktionsgrades eingegangen werden. Wie in Abschnitt 6.1.2 bereits erläutert wurde, kann der korrekte Reaktionsgrad für die Umwandlung



$$\alpha = \frac{m + k'}{m + k + k' + t}$$

nicht verwendet werden, da k, k' und t über ihre Beugungsmuster nicht unterscheidbar sind. Notgedrungen wurde daher ein vereinfachter Reaktionsgrad gemäß

$$\alpha = \frac{m}{m + k + k' + t}$$

definiert. Dieses alpha beschreibt nur die Entstehung der monoklinen Phase. Die kubische Produktphase k' , die das freigesetzte Calcium aufnimmt, tritt im Zähler nicht in Erscheinung. Dies führt dazu, daß alpha bei dotierten Proben auch bei vollständiger Umsetzung entsprechend der obigen Gleichung nicht den Wert Eins erreicht, da immer ein gewisser Anteil an kubischer Produktphase mit entstehen muß. Zeitgesetze sind im allgemeinen aber dahingehend formuliert, daß der Reaktionsgrad von 0 bis 1 läuft. Dies wäre bei dotierten Proben nicht erfüllt. Derartige Schwierigkeiten lassen sich häufig dadurch umgehen, daß man zu einem korrigierten Reaktionsgrad α' übergeht, wobei gilt

$$\alpha' = \frac{\alpha}{\alpha_{\max}}$$

Korrekt ist diese Vorgehensweise aber nur im Falle, daß prinzipiell nur ein Teil des Ausgangsmaterials reagieren kann, also ein Inertmaterial mit eingesetzt wird. Im vorliegenden Fall sind die

Verhältnisse komplizierter, da die formal unvollständige Umsetzung durch die Wahl eines vereinfachten Reaktionsgrades bedingt wird. Eine zusätzliche Unsicherheit bei der Verwendung dieses korrigierten Reaktionsgrades wird durch die Sättigungskonzentration der kubischen Produktphase eingeführt. Diese kann, wie im vorhergehenden Abschnitt bereits ausgeführt wurde, nicht zweifelsfrei festgelegt werden.

An dieser Stelle muß auch noch darauf hingewiesen werden, daß Zeitgesetze im allgemeinen auf Volumenumsätze bezogen werden. Deshalb darf korrekterweise in den Zeitgesetzen nicht der chemisch sinnvollere, auf Mol bezogene Reaktionsgrad, sondern es muß der in Abschnitt 6.1.2 ebenfalls abgeleitete Volumen-Reaktionsgrad verwendet werden. Aufgrund der sehr ähnlichen Größe der Quotienten aus der Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle und deren Volumen ist der zahlenmäßige Unterschied hier aber sehr gering.*

In undotiertem Zirkondioxid läßt sich die Phasenumwandlung $t \rightarrow m$ sehr gut mit dem allgemeinen Zusammenhang

$$\alpha = 1.0 - \exp(-k \cdot t^m)$$

beschreiben. Aus der Größe des Exponenten können Rückschlüsse auf den zeitlichen Verlauf der Keimbildung sowie das räumliche Voranschreiten der Reaktionsfront gezogen werden (66).

Zuerst wurde deshalb versucht, die vorliegenden Ergebnisse an dotierten Zirkondioxidproben ebenfalls mit diesem Zusammenhang zu beschreiben. Das Bestimmen der Parameter der transzendenten Exponentialfunktion erfolgt in der Literatur bislang meist durch doppeltes Logarithmieren und anschließende lineare Regression, entsprechend

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right)\right) = m \cdot \ln(t) + \ln(k)$$

Wie bereits in der Literatur kritisiert wurde, ist dieses Verfahren bei normaler Streuung der Meßpunkte nahezu unbrauchbar. Durch die infolge des zweifachen Logarithmierens vollkommen veränderten

$$* \alpha = \frac{\alpha_v}{\alpha_v + 1.042 \cdot (1 - \alpha_v)}$$

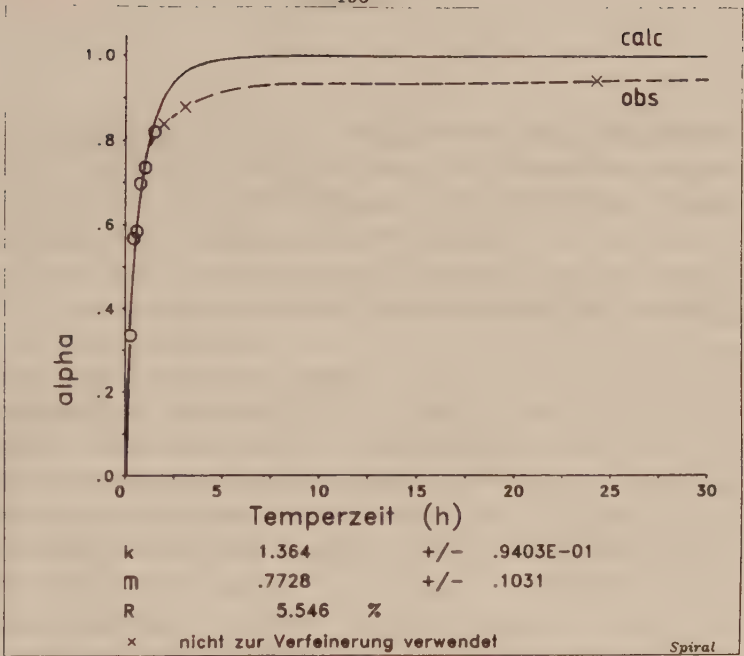


Abb. 58: Kinetik der Phasenumwandlung - 3.8 Mol-% CaO bei 900°C
Anwendung des Zeitgesetzes nach Avrami zur Beschreibung
der Umsatzkurve; α gibt den Anteil an monokliner Phase,
bezogen auf den Plateauwert der Reaktion, an

Tabelle 25: Kinetik der Phasenumwandlung - 3.8 Mol-% CaO / NaOH
Ergebnisse der Verfeinerung des Zeitgesetzes nach
Avrami $\alpha = 1.0 - \exp(-k \cdot t^m)$

Temp.	k		m	
700°C	0.0136	(45)	1.103	(90)
720°C	0.108	(11)	0.670	(31)
740°C	0.089	(27)	0.831	(89)
780°C	0.356	(39)	0.683	(70)
820°C	0.770	(96)	0.650	(138)
900°C	1.364	(94)	0.773	(103)
980°C	2.341	(83)	0.386	(22)

Größenordnungen - Gewichtungen - der Datenpaare werden die Parameter stark verfälscht. Es ist wesentlich sinnvoller, das Zeitgesetz direkt mit Hilfe von Programmen zur Verfeinerung nichtlinearer Funktionen zu optimieren. Im vorliegenden Fall wurde dazu das bereits mehrfach erwähnte Programm 'Spiral' (62) verwendet, das auch bei der Reflexformanalyse herangezogen wurde.

In diesem Sinn wurden Anpassungen der obigen Formel für die kinetischen Reihen mit 3.8 Mol-% CaO im Temperaturbereich von 700°C bis 980°C versucht. Zum einen wurde der Reaktionsgrad im Bezug auf eine feste, temperaturunabhängige Phasengrenze korrigiert. Aufgrund der unvollständigen Umsetzungen bei niedrigeren Temperaturen ergaben sich hierbei in den meisten Fällen unbrauchbare Ergebnisse.

Geht man hingegen von einer temperaturabhängigen Sättigungskonzentration aus, die durch den Plateauwert der jeweiligen Kinetik angenähert wird, so läuft α' immer bis nahezu 1. Doch auch hier zeigte sich, daß nur der Beginn der Umsatzkurven durch das obige Zeitgesetz korrekt beschrieben werden konnte. In Abbildung 58 sind für die Kinetik bei 900°C die Meßpunkte sowie die berechnete Kurve eingezeichnet. Man erkennt deutlich, daß die berechnete Kurve nach dem steilen Aufschwung nicht in der Lage ist, den Knick mit nachfolgendem, langsameren Anstieg nachzuvollziehen. Sie schießt hingegen über den Knick hinaus und erreicht viel zu früh den Wert $\alpha=1$. Vernachlässigt man in den jeweiligen kinetischen Reihen die Meßpunkte nach dem Knick, so erhält man aus den Verfeinerungen die in Tabelle 25 zusammengefaßten Ergebnisse. Da hier nicht lediglich einige Ausreißer, sondern in systematischer Art und Weise Datenpaare vernachlässigt wurden, unterbleibt die Angabe der R-Werte.

Die Geschwindigkeitskonstante k zeigt einen relativ sinnvollen Gang mit der Temperatur. Der Exponent hingegen, der bei gleichem Reaktionsmechanismus konstant bleiben sollte, schwankt beträchtlich. Für 700°C ergibt sich mit $m=1.1$ angenähert ein Zerfall

erster Ordnung, bei 980°C fällt der Exponent auf 0.39. Berücksichtigt man zudem noch die Tatsache, daß das verfeinerte Zeitgesetz öhnehin nur den Anfangsteil der kinetischen Reihen korrekt beschreibt, so erscheint dessen Anwendung hier nicht befriedigend.

Der Grund für die im Vergleich zu undotiertem Zirkondioxid nur unbefriedigende Übereinstimmung liegt in den unterschiedlichen Ausgangssituationen. Durch das Einbringen einer Calciumdotierung liegt die Ausgangssubstanz nicht mehr phasenrein vor. Wie in Abschnitt 5.2 erläutert wird, muß man ein Gemisch aus kubischer sowie einer Verteilung von tetragonalen Phasen mit leicht schwankender, geringer Calciumkonzentration annehmen. Der kubische Anteil nimmt den Großteil der Dotierung auf. Dementsprechend ist zu erwarten, daß diese beiden Bereiche auch unterschiedliches Umwandlungsverhalten zeigen. Dies würde die augenfällige Zweiteilung der Umsatzkurven bei höheren Temperaturen erklären, wo einem schnellen Anstieg immer noch eine wesentlich langsamere, aber deutlich feststellbare Umwandlung folgt. Dies war ja auch der Grund für die Ablehnung des obigen Zusammenhangs.

In der Literatur finden sich nur wenige Beispiele für zusammengesetzte Zeitgesetze für Festkörperreaktionen. Deshalb wurde für das hier vorliegende System in Anlehnung an bekannte Zeitgesetze ein zusammengesetztes Gesetz für zwei parallel nebeneinander ablaufende Reaktionen abgeleitet. Die Entwicklung erfolgte überwiegend durch Analogieschlüsse und Plausibilitätsbetrachtungen. Eine exakte Herleitung wurde nicht durchgeführt, da aufgrund der nur vagen Charakterisierung der Verhältnisse die Randbedingungen nicht eindeutig zu definieren sind. In diesem Sinn besitzt das verwendete Zeitgesetz in seiner Gesamtheit eher empirischen Charakter, wenngleich die verwendeten Zeitgesetze für sich eindeutig sind und sich exakt herleiten lassen. Das erhaltene zusammengesetzte Zeitgesetz ist unter gewissen Annahmen auch vergleichbar mit den Ergebnissen, die Mampel (67) bei seinen Betrachtungen erhielt.

Hierfür wird aufgegliedert:

- Zeitgesetz für die gering dotierten Bereiche - tetragonale Phase

Diese Bereiche enthalten wenig, stellenweise nur noch Spuren von Ca^{2+} und sollten weitgehend mit dem Anteil an tetragonaler Phase übereinstimmen. Die Umwandlung in die monokline Phase ist hier relativ leicht und ohne nennenswerte Diffusionsprozesse möglich. In reinem Zirkondioxid erfolgt die Umwandlung nach dem jetzigen Wissensstand martensitisch (15). Deshalb wird im Rahmen dieses Modells angenommen, daß hier der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Keimbildung und nicht im Keimwachstum liegt. Die Entstehung der aktiven Keime in den prädestinierten Bereichen wird im allgemeinen als zufälliger Prozeß behandelt und demzufolge analog dem radioaktiven Zerfall mit einem Zeitgesetz 1. Ordnung beschrieben. Unter der Annahme, daß die von den einzelnen Keimen beeinflussten Gebiete ungefähr gleich groß sind, ergibt sich der folgende Zusammenhang

$$\alpha_t = 1.0 - e^{-kt}$$

Da dieser Bereich nur wenig Calcium enthält, sollte die unvollständige Umwandlung aufgrund des Calciumgehalts hier keinen großen Einfluß ausüben. Der geringe Anteil an entstehender kubischer Phase wird deshalb vernachlässigt.

- Zeitgesetz für stark dotierte Bereiche - kubische Phase

Innerhalb dieser Bereiche sollte die für die Phasenummischung notwendige Diffusion von Calcium bestimmend für den Reaktionsmechanismus sein. Da diese Umwandlung in jedem Fall langsamer als die der gering dotierten Bereiche sein sollte, könnten deren bereits umgewandelte Anteile u.U. als Keime dienen. In jedem Fall sollte hier das Wachstum der neuen, monoklinen Phase und nicht die Keimbildung geschwindigkeitsbestimmend sein. Geht man, wie allgemein üblich, von kugelförmigen Teilchen mit dem Radius R aus und vernachlässigt die vorhandene Teilchengrößenverteilung, so läßt sich der folgende Zusammenhang entwickeln.

Für kugelförmige Teilchen mit dem Radius R ergibt sich für den zum Zeitpunkt t umgewandelten Volumenanteil α_k :

$$\alpha_k = \frac{4/3R^3\pi - 4/3\pi * (R - x(t))^3}{4/3R^3\pi}$$

$$\alpha_k = 1.0 - (1.0 - 1/R * x(t))^3$$

Die Größe $x(t)$ beschreibt den Fortschritt der Umwandlung in radialer Richtung. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Reaktion von der Oberfläche her einsetzt - z.B. ausgehend von angrenzenden, bereits umgewandelten, gering dotierten Bereichen.

Nimmt man im einfachsten Fall ein zeitlich konstantes Voranschreiten der Reaktionsfront an, also

$$x(t) = k * t$$

so erhält man durch Einsetzen in die obige Gleichung das Zeitgesetz für eine dreidimensionale Phasengrenzreaktion (68):

$$\alpha = 1.0 - (1.0 - k/R * t)^3$$

Diese beiden Zeitgesetze für die gering bzw, hoch dotierten Bereiche würden den von Mampel abgeleiteten Ergebnissen entsprechen. An Stelle seiner aufwendigen Betrachtung des Zusammenspiels von Keimbildung und Keimwachstum in Abhängigkeit von der Teilchengröße würden hier nur die beiden Grenzfälle verwendet. Die gering dotierten Bereiche entsprechen seinem Grenzfall für sehr kleine Teilchen. Hier wird die Reaktion allein durch die Keimbildung bestimmt. Die stark dotierten Bereiche entsprechen dem anderen Grenzfall der sehr großen Teilchen, für die das Phasenwachstum geschwindigkeitsbestimmend wird. Bei Mampel sind die Nukleationsrate und die Wachstumsgeschwindigkeit für alle Teilchen gleich. Die

Unterschiede ergeben sich letztlich aus dem mit zunehmendem Teilchenradius relativ zur Oberfläche steigenden Volumen. Da die Keimbildung auch bei Mampel nur an der Oberfläche erfolgen soll, wird der Anteil der Phasengrenzreaktion mit steigendem Volumen immer größer. Im Fall der Umwandlung des Zirkondioxids werden die Unterschiede auf den veränderten Calciumgehalt zurückgeführt. Mit zunehmender Dotierung soll die Wachstumsgeschwindigkeit der neuen monoklinen Phase immer mehr abnehmen, da immer mehr Calcium aus den Bereichen abdiffundieren muß. Dies entspräche bei Mampel immer größeren Teilchen. Für die Ableitung des Zeitgesetzes kann allerdings nicht auf eine definierte Calciumverteilung eingegangen werden. Die allgemeine Betrachtung wird durch ein Zusammenspiel der beiden Grenzfälle ersetzt.

Die von Mampel betrachteten Teilchengrößeneinflüsse spielen sicher auch hier eine Rolle. Eine Berücksichtigung würde aber eine Ableitung und Anwendung eines Zeitgesetzes unmöglich machen. Die Einflüsse der Dotierung sollten außerdem wesentlich drastischere Auswirkungen zeigen als etwaige Teilchengrößeneffekte.

Im Zusammenhang mit der Diffusion der Ca^{2+} -Ionen erscheint es zudem sinnvoller, eine andere Gesetzmäßigkeit für das Voranschreiten der Reaktionsfront zu verwenden. Für eine eindimensionale Diffusion ergibt sich im allgemeinen der Zusammenhang

$$x(t) = k * \sqrt{t}$$

Setzt man dies in die obige Gleichung ein, so erhält man das Zeitgesetz für die dreidimensionale Diffusion nach Jander (69):

$$\alpha_k = 1.0 - (1.0 - k/R * \sqrt{t})^3$$

Ogleich im Fall der kugelsymmetrischen Teilchen der Radius die einzige, echte Variable darstellt, ist es offensichtlich, daß ein schlichtes Einsetzen der Lösung für die Differentialgleichung im eindimensionalen Fall in die obige Gleichung zur Beschreibung dreidimensionaler Kugeln mathematisch nicht korrekt sein kann. Die Verwendung dieses Zeitgesetzes wird in der Literatur deshalb mehrfach

kritisiert und eine exakte Lösung der Differentialgleichung für die Diffusion in eine Kugel angeboten (70). Diese besitzt allerdings den Nachteil, daß sich die Gleichung nicht mehr nach dem Reaktionsgrad auflösen läßt.

Der einfache, aber nicht ganz korrekte Ausdruck nach Jander liefert erst bei höheren Umsatzgraden fehlerhafte Werte für den Reaktionsgrad. Im Bezug auf die Verwendung in diesem Modell spielt dieser Mangel keine Rolle, da in den hoch dotierten Bereichen derartige Umsätze sowieso nicht erreicht werden.

Im Rahmen dieses Modells wird also für die kubischen Bereiche ein Zeitgesetz nach Jander angenommen

$$\alpha_k = 1.0 - (1.0 - k' \sqrt{t})^3 \quad k' = k/R$$

Dieser Ansatz lieferte auch eine bessere Übereinstimmung mit den beobachteten Kurven. Inwieweit die Verwendung eines $\sqrt{t}$ - Zusammenhangs aus der Theorie gerechtfertigt werden kann, müßte durch die Lösung der entsprechenden Differentialgleichung überprüft werden.

Ohne Vorliegen einer Dotierung würden sich die kugelförmig angenommenen Teilchen vollständig in die monokline Phase umwandeln. Da es sich hier um hoch dotierte Bereiche handelt, ist dies durch die mitentstehende kubische Phase nicht möglich. In diesem einfachen Modell soll nun davon ausgegangen werden, daß die Keimbildung und damit auch das Wachstum der monoklinen Phase an der Oberfläche der Kugeln einsetzt. Das in der monoklinen Phase nicht mehr lösliche Calcium reichert sich in der innerhalb der monoklinen Kugelschale befindlichen Kugel an. Mit fortschreitender Reaktion nimmt die Dicke der Kugelschale, sowie die Calciumkonzentration in der verbliebenen kubischen Phase zu. Hat diese die Sättigungskonzentration erreicht, so stoppt die Umwandlung. Inwieweit im Stadium der unvollständigen Umwandlung ein Gemisch aus kubischer Edukt- und Produktphase vorliegt, oder ob das nicht monokline Volumen eine einheitliche Calciumkonzentration aufweist, die sich stetig bis zur Sättigungsgrenze steigert, kann nicht unterschieden werden.

Die Festlegung dieser Sättigungskonzentration hat sich bereits wiederholt als sehr problematisch herausgestellt. Geht man davon aus, daß die Reaktion bis zum Erreichen der Sättigungskonzentration gleich abläuft und dann unvermittelt abbricht, so erübrigt sich diese Festlegung.

Unter dieser Annahme wird die Umwandlung durch das Zeitgesetz korrekt beschrieben, bis sich die beiden Produktphasen berühren. Ab diesem Zeitpunkt verliert das Zeitgesetz seinen physikalischen Sinn, da die Reaktion stoppt. Die Korrektur der Reaktionsgrade über die schwer festzulegende Sättigungskonzentration kann hier also unterbleiben. Das Zeitgesetz kann dafür nur bis zu diesem Zeitpunkt verwendet werden. Darüberhinaus liefert es fiktive Werte, da das Stoppen der Reaktion infolge der steigenden Calciumkonzentration im Zeitgesetz nicht berücksichtigt wird. Bei der Verfeinerung muß deshalb darauf geachtet werden, daß die Langzeitproben, die zur Überprüfung des Reaktionsstillstandes angefertigt wurden, nicht verwendet werden.

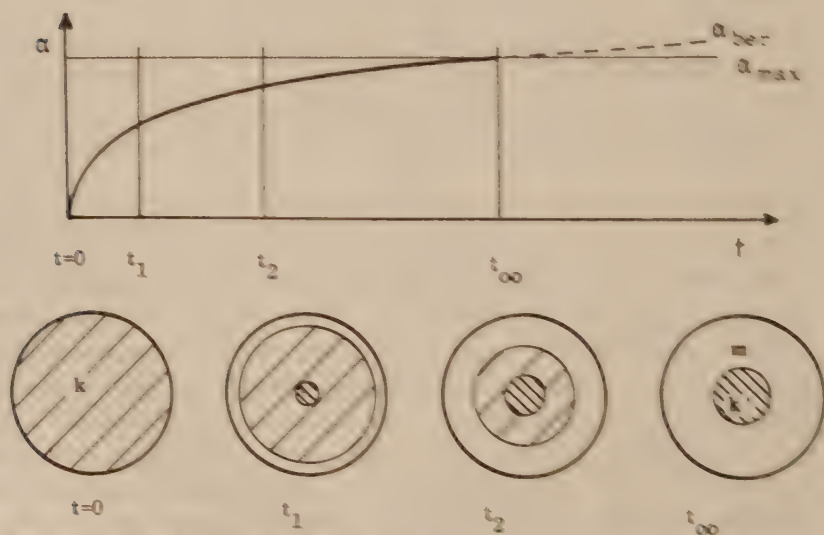


Abb. 59: Modellvorstellung für die Phasenumwandlung von Calciumdotiertem Zirkondioxid nach der Gleichung
 $k + t \rightarrow m + k'$
 Umwandlung der hochdotierten, kubischen Bereiche

Mit diesem einfachen Zeitgesetz werden alle Schwierigkeiten bei der Festlegung eines korrigierten Reaktionsgrades umgangen. Legt man sich im Bezug auf Dotierung, Sättigungskonzentration und Phasenanteile nicht fest, führt dies hier lediglich dazu, daß der Zeitpunkt, an dem die Reaktion abbricht, nicht berechnet werden kann. Die Umwandlung bis zu diesem Zeitpunkt wird aber korrekt beschrieben. Die hier dargelegte Modellvorstellung soll in der Abb. 59 verdeutlicht werden.

Die beiden Zeitgesetze werden nun so zusammengesetzt, daß sie in der Summe das gesamte Volumen repräsentieren

$$\alpha_{\text{obs}} = v_{1.0} * \alpha_{1.0} + v_{\text{diff}} * \alpha_{\text{diff}}$$

wobei gilt

$$v_{1.0} + v_{\text{diff}} = 1.0$$

$$\alpha_{1.0} \hat{=} \alpha_t$$

$$\alpha_{\text{diff}} \hat{=} \alpha_k$$

bzw. eingesetzt

$$\alpha_{\text{obs}} = v_{1.0} * (1 - \exp(-k_{1.0} * t)) + (1 - v_{1.0}) * (1 - (1 - k_{\text{diff}} * \sqrt{t})^3)$$

Diese Formel stellt nun das Zeitgesetz dar, das mittels des bereits mehrfach zitierten Programms 'Spiral' (62) an die kinetischen Reihen optimiert wurde. Eine Linearisierung wäre hier nicht mehr möglich gewesen.

Die experimentellen Umsatzkurven werden durch die theoretischen Kurven hervorragend wiedergegeben. In Abb. 60 ist dies am Beispiel der kinetischen Reihe bei 780°C dargestellt. Obwohl die kinetischen Reihen in erster Linie nur die Trends aufzeigen sollten und daher immer nur 8 bis 12 Punkte zur Verfügung standen, ergaben sich bei der Verfeinerung der Parameter stabile Ergebnisse.

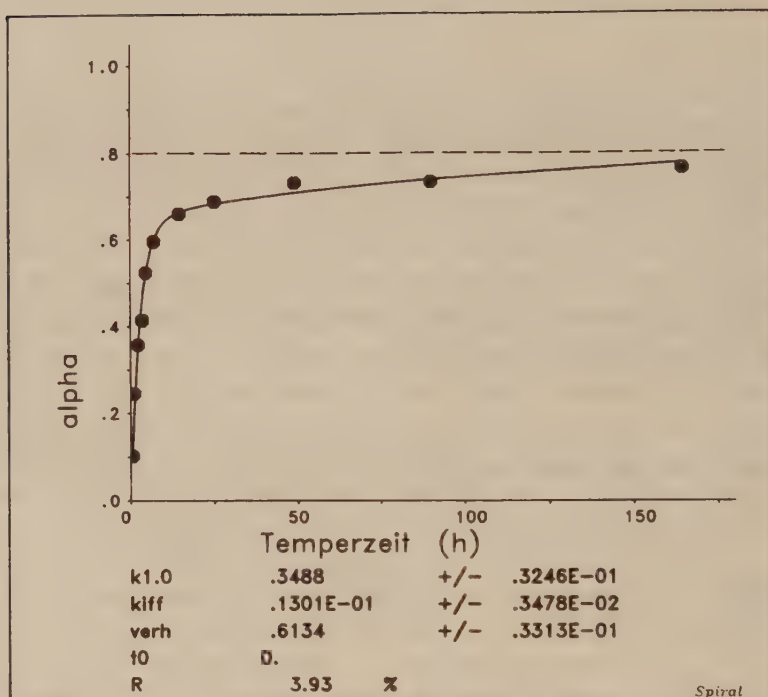


Abb. 60: Kinetik der Phasentrennung - 3.8 Mol-% CaO bei 780°C
 Beschreibung der Reaktion $k + t \rightarrow m + k'$ durch das
 abgeleitete Zeitgesetz; die eingezeichnete Kurve wurde aus
 den verfeinerten Parametern berechnet; die gestrichelte
 Linie entspricht dem maximal möglichen Umsatz bei An-
 nahme einer Löslichkeitsgrenze für k' von 20 Mol-% CaO

Allein die Proben bei 680°C, die aufgrund ihrer langen Induktions-
 zeiten die Einführung eines vierten Parameters nötig machten, zeig-
 ten gewisse Probleme bei der Verfeinerung. Trotz der Korrelation
 zwischen den Parametern sowie der geringen Anzahl an Meßpunkten
 führten die Verfeinerungen auch hier zu vernünftigen Ergebnissen,
 allerdings bei wesentlich höheren Fehlergrenzen. Daher wurde die
 Hinzunahme der Induktionszeit als vierten Parameter nur in den
 Fällen vorgenommen, bei denen sich eine signifikante Verbesserung
 der Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Kurven
 einstellte. In der Tabelle 26 sind die gesamten Ergebnisse zusam-
 mengefaßt.

Tabelle 26: Ergebnisse aus der Anpassung des Zeitgesetzes

$$\alpha_{\text{obs}} = v_{1.0} * (1 - \exp(-k_{1.0} * (t-t_0))) +$$

$$(1-v_{1.0}) * (1 - (1-k_{\text{diff}} * \sqrt{t-t_0})^3)$$

$$\bullet \quad v_{\text{diff}} = 1 - v_{1.0}$$

Probe	k _{1.0}	k _{3dim Diff.}	v _{1.0} •	t ₀	R _q
700°C 3.8%	0.026 (5)	0.001 (6)	0.56 (12)	4.4 (1.9)	9.6 ‰
720°C 3.8%	0.068 (11)	0.016 (3)	0.41 (6)	-	5.5 ‰
740°C 3.8%	0.061 (8)	0.004 (3)	0.62 (5)	-	4.4 ‰
780°C 3.8%	0.35 (3)	0.013 (3)	0.61 (3)	-	3.9 ‰
820°C 3.8%	1.20 (16)	0.012 (5)	0.67 (3)	-	6.9 ‰
900°C 3.8%	2.14 (17)	0.025 (11)	0.68 (3)	-	3.3 ‰
980°C 3.8%	17.0 (2.9)	0.12 (3)	0.57 (4)	-	3.4 ‰
680°C 1.9%	0.017 (5)	0.020 (8)	0.47 (13)	-	2.7 ‰
680°C 3.8%	0.014 (12)	0.016 (11)	0.32 (30)	16 (3)	6.7 ‰
680°C 4.8%	0.007 (29)	0.012 (25)	0.15 (1.1)	54 (52)	4.9 ‰
680°C 7.7%	0.018 (24)	0.006 (6)	0.16 (28)	18 (13)	2.2 ‰
680°C 9.6%	-	-	-	-	-
780°C 1.9%	0.18 (4)	0.018 (16)	0.73 (11)	-	7.1 ‰
780°C 3.8%	0.26 (2)	0.010 (4)	0.68 (3)	-	1.8 ‰
780°C 4.8%	0.084 (11)	0.008 (4)	0.52 (7)	-	3.5 ‰
780°C 7.7%	0.091 (19)	0.005 (2)	0.31 (5)	-	6.7 ‰
780°C 9.6%	0.023 (9)	0.005 (8)	0.19 (25)	5.0 -	12.5 ‰
880°C 1.9%	0.46 (9)	0.038 (40)	0.81 (12)	-	2.6 ‰
880°C 3.8%	0.10 (2)	0.007 (3)	0.74 (2)	-	1.1 ‰
880°C 4.8%	0.71 (15)	0.014 (6)	0.60 (5)	-	4.7 ‰
880°C 7.7%	0.29 (6)	0.004 (1)	0.41 (2)	-	4.8 ‰
880°C 9.6%	0.35 (9)	0.006 (2)	0.22 (3)	-	8.8 ‰
780°C 1.8%§	0.026 (10)	0.009 (7)	0.21 (23)	-	9.4 ‰

Alle Proben bis auf § aus NaOH gefällt

§ aus KOH gefällt, Verfeinerung unter Vernachlässigung mehrerer Ausreißer
 680°C 9.6% zu wenige Meßpunkte mit monokliner Phase, keine Verfeinerung
 möglich

6.3.4 Diskussion

Im folgenden Abschnitt wird die Konsistenz zwischen dem aufgestellten Modell und den erhaltenen Ergebnissen überprüft.

Zuerst sollen die kinetischen Reihen mit konstanter Dotierung der Ausgangssubstanzen von 3.8 Mol-% CaO bei Temperaturen von 700 bis 980°C betrachtet werden. Dabei fällt auf, daß die Kinetik bei 720°C, die auch mittels Neutronenbeugung untersucht wurde, leider in ihren Werten etwas aus der Reihe fällt. Ein Grund hierfür kann nicht gegeben werden; u.U. ist er in geringen Abweichungen bei der Herstellung der Ausgangsmischung zu suchen. Diese Kinetik wurde daher bei den folgenden Berechnungen ausgeklammert.

Ist die Aufteilung der beobachteten Umwandlung in zwei Beiträge - entsprechend den Volumenanteilen der unterschiedlich reagierenden Bereiche - eine sinnvolle Annahme, so sollten diese Anteile für eine Reihe mit identischer Dotierung ungefähr konstant sein. Diese Bedingung wird von $v_{1.0}$ bzw. v_{diff} in Tabelle 26 sehr gut erfüllt. Für $v_{1.0}$ ergibt sich ein Mittelwert von 62 Vol-% bei einer Standardabweichung von 5 Vol-%. Dies ist in Anbetracht der Güte der Daten und des einfachen Modells eine hervorragende Übereinstimmung. Vernachlässigt man den Calciumgehalt in diesem Volumenanteil, so ergibt sich für die restlichen 38 Vol-%, die nach einer dreidimensionalen Diffusion reagieren, eine mittlere Dotierung von 10 Mol-% CaO. Diese Bereiche können sich also bei Annahme einer Sättigungskonzentration von ca. 20 Mol-% CaO maximal zur Hälfte in die monokline Phase umwandeln. Ansonsten würde in der verbleibenden kubischen Produktphase diese Sättigungskonzentration überschritten.

Der erhaltene Volumenanteil von 62 % für die tetragonalen Bereiche bei den Proben mit 3.8 Mol-% CaO Ausgangsdotierung steht in guter Übereinstimmung mit der Anwendbarkeit der Regel nach Vegard für Reaktionsgrade größer 0.5 im Abschnitt 6.2.3. Zuerst zerfällt der Großteil der tetragonalen Phase, bis nach einem

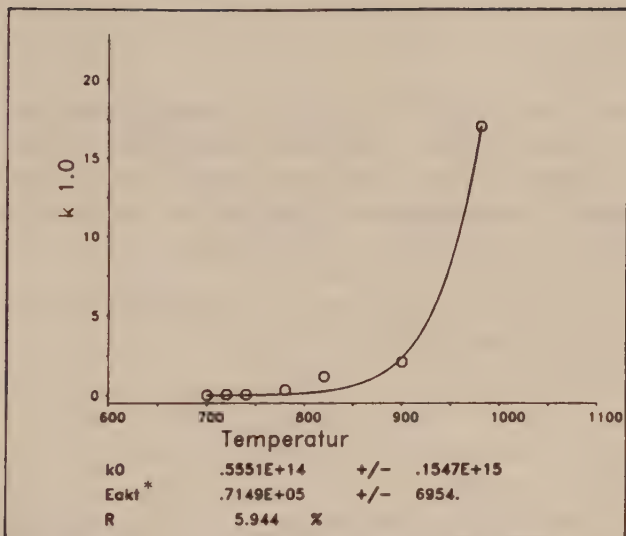


Abb. 61: Kinetik der Phasenumwandlung - 3.8 Mol-% CaO / NaOH
Bestimmung der Aktivierungsenergie aus den Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion 1. Ordnung; die eingezeichnete Kurve wurde entsprechend der Arrheniusgleichung mit den verfeinerten Parametern berechnet

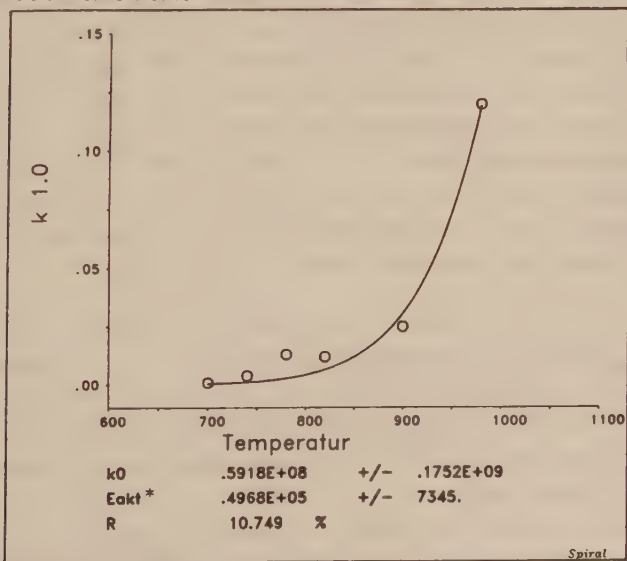


Abb. 62: Kinetik der Phasenumwandlung - 3.8 Mol-% CaO / NaOH
Bestimmung der Aktivierungsenergie aus den Geschwindigkeitskonstanten der dreidim. Diffusion; die eingezeichnete Kurve wurde entsprechend der Arrheniusgleichung mit den verfeinerten Parametern berechnet

* E_{akt} in cal/Mol

Umsatz von ca. 50% auch die Umwandlung der kubischen Bereiche zu beobachten ist. Dieser Übergang erfolgt bei niedrigen Temperaturen eher fließend. Bei hohen Temperaturen führt er infolge der großen Umwandlungsgeschwindigkeit der tetragonalen Bereiche zu dem beobachteten Knick in der Umsatzkurve.

Aus den verfeinerten Geschwindigkeitskonstanten können nach der Arrhenius-Formel

$$k = k_0 \cdot \exp(-E_{\text{akt}} / RT)$$

die Aktivierungsenergien bestimmt werden. In die Abb. 61 und 62 sind die berechneten Kurven zusammen mit den Meßpunkten eingetragen. Für die Keimbildung - Zerfall erster Ordnung - ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 299 kJ/Mol, für die dreidimensionale Diffusion von 209 kJ/Mol. Der Wert für die dreidimensionale Diffusion ist deutlich kleiner als die Literaturwerte für die Aktivierungsenergie der Diffusion von Ca^{2+} in calciumdotiertem Zirkonoxid, die in der Größenordnung von 380-420 kJ/Mol liegt (71). Bemerkenswert ist noch die Tatsache, daß sich für die schnellere Reaktion eine größere Aktivierungsenergie ergibt. Die kleineren Geschwindigkeitskonstanten der dreidimensionalen Diffusion werden dementsprechend durch das um den Faktor 10^6 kleinere k_0 bewirkt. Dieser Faktor hängt mit der Entropieänderung im Zuge der Reaktion zusammen. Eine weitergehende Diskussion dieses Sachverhaltes würde zu vieler Spekulationen bedürfen.

In Abbildung 63 sind die Änderungen von $v_{1.0}$ und v_{diff} gegen die Ausgangsdotierung bei drei verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Auch hier stehen die gefundenen Variationen in guter Übereinstimmung mit den sich aus dem aufgestellten Modell ergebenden Erwartungen. Mit zunehmender Calciumdotierung der Ausgangssubstanzen nimmt der Anteil, der nach 1. Ordnung reagiert, immer mehr ab. Bei 680°C ist ebenfalls eine starke Abnahme dieses Anteils festzustellen. Dies stimmt mit der Annahme überein, daß die Keimbildung nur in Bereichen geringer Calciumkonzentration stattfinden kann. Mit abnehmender Temperatur sinkt diese 'zulässige'

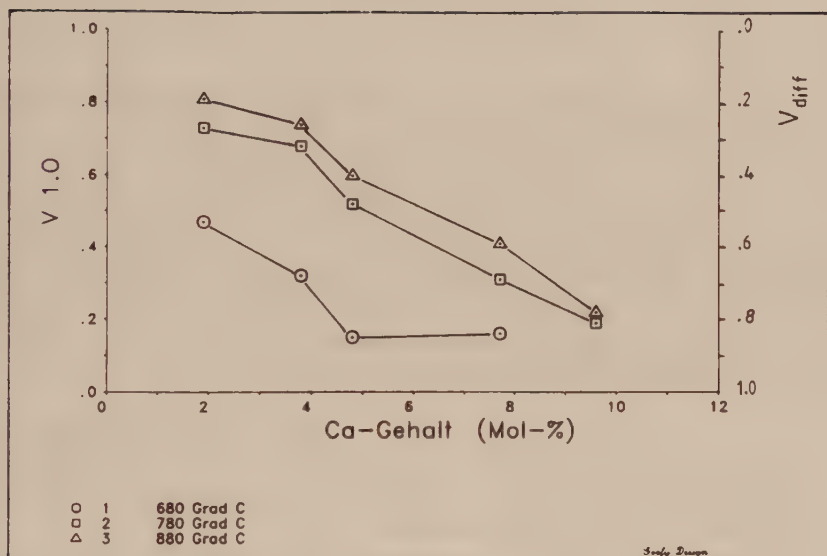


Abb. 63: Optimierte Parameter des Zeitgesetzes, vgl. Tabelle 26
Abhängigkeit der Volumenanteile der beiden Teilreaktionen vom Calciumgehalt der Ausgangssubstanzen

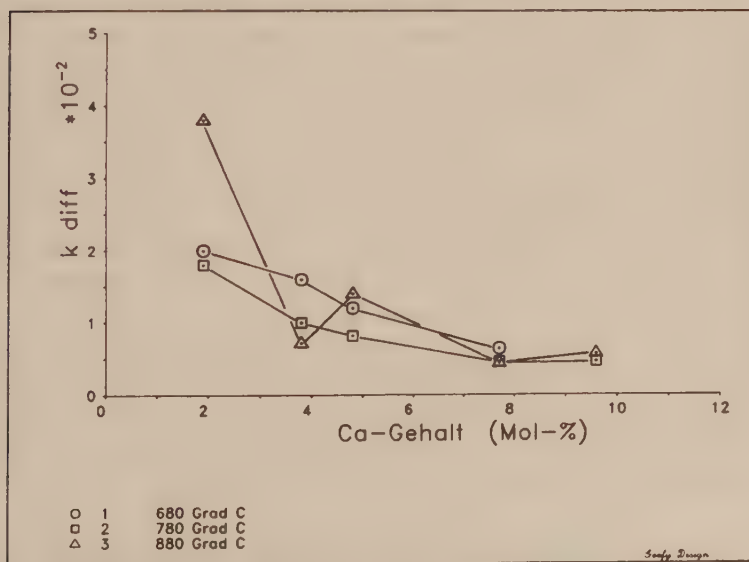


Abb. 64: Optimierte Parameter des Zeitgesetzes, vgl. Tabelle 26
Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der dreidim. Diffusion vom Calciumgehalt der Ausgangssubstanzen

Calciumkonzentration, so daß immer weniger Bereiche zur Keimbildung zur Verfügung stehen.

Für $k_{1.0}$ ist kein eindeutiger Verlauf mit steigender Ausgangsdotierung festzustellen. Dies stimmt mit der Annahme überein, daß diese Bereiche nur wenig und immer ungefähr gleich viel Calcium enthalten sollten. Die teilweise starke Änderung von $k_{1.0}$ innerhalb einer Reihe könnte durch geringe und daher nicht berücksichtigte Induktionszeiten verursacht werden.

K_{diff} - s. Abb. 64 - nimmt insgesamt ebenfalls mit zunehmender Dotierung der Ausgangssubstanzen ab. Dies deutet auf ein entsprechend abnehmendes Diffusionsvermögen der Ca^{2+} -Ionen mit steigender Calciumkonzentration hin.

Die Reaktionsträgheit der KOH-gefällten Proben könnte mit der folgenden Annahme erklärt werden: Durch die geringere Löslichkeit des K^+ und der nicht im Überschuß eingesetzten Lauge enthalten diese Proben praktisch keine Alkaliionen als Verunreinigung. Bei den aus im Überschuß eingesetzter NaOH gefällten Proben lassen sich dagegen laut Analyse (siehe 4.3) bis zu 1.5 Gew.-% Na^+ nachweisen. Diese Verunreinigungen sollten im kristallinen Zirkondioxid weniger in das Gitter eingebaut sein, sondern eher an der Oberfläche auftreten. Mit zunehmender Verunreinigung der Oberfläche sollte eine inhomogene Keimbildung gefördert werden. Die kaum verunreinigten KOH-gefällten Proben zeigen eine sehr geringe Keimbildungsrate und damit auch insgesamt eine sehr geringe Umwandlungsgeschwindigkeit. Zudem macht sich hier der die Umwandlung behindernde Einfluß der Calciumdotierung noch deutlicher bemerkbar. Nur die sehr gering dotierten Proben reagieren überhaupt. Ein Vergleich der Reihen 1.9 Mol-% CaO / NaOH und 1.8 Mol-% CaO / KOH bei 780°C (vgl. Tabelle 26) ergibt für $k_{1.0}$ und $v_{1.0}$ für die KOH-gefällten Proben deutlich niedrigere Werte.

Das hier aufgestellte, einfache Modell für die Umwandlung der metastabilen Phasengemische in calciumdotiertem Zirkondioxid erlaubt eine plausible Deutung der festgestellten Beobachtungen.

Die Zeit-Umsatzkurven werden korrekt wiedergegeben. Trotz der guten Übereinstimmung ist aber zu erwarten, daß die tatsächlichen Verhältnisse weitaus komplizierter sind. Für eine weitere Aufklärung müßten vor allem die am Reaktionsende vorliegenden Phasengemische mit hochauflösenden Neutronenbeugungsaufnahmen genauer charakterisiert werden. Die Neutronenbeugung zeigt sich hier aufgrund der höheren Intensität der für die tetragonalen Phase typischen Reflexe sowie durch die erleichterten Bedingungen für Reflexformanalysen in ihrer Aussagekraft der Röntgenbeugung weit überlegen.

6.4 Ergänzende Versuche

6.4.1 Korrelation der Gewichtsverluste

Das durch Fällung mit Ammoniak oder Alkalilaugen dargestellte 'Zirkonhydroxid' enthält auch nach dem Abnutschen noch große Mengen an Wasser. Beim vorsichtigen Trocknen bildet sich ein Oxidhydrat der allgemeinen Zusammensetzung $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, das erst bei Temperaturen über 400°C das anhaftende Hydratwasser bzw. das durch die Kondensation der OH-Gruppen entstehende Wasser abgibt. Die verschiedenen Stadien der Wasserabgabe sind bereits mehrfach untersucht und in der Literatur beschrieben (39).

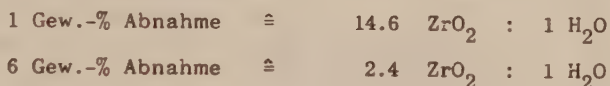
Die bei 500°C getemperten Proben, die als Ausgangssubstanzen für die kinetischen Untersuchungen dienen, sind demzufolge ebenfalls noch wasserhaltig. Beim Tempern bei höherer Temperatur wird dieses Wasser, größtenteils bereits zu Beginn der Reaktion, abgegeben. Da sich in der Literatur immer wieder Hinweise darauf finden lassen, daß Wasser bei den in Zirkondioxid ablaufenden Phasenumwandlungen eine Rolle spielt, sollte dieser Gesichtspunkt auch hier überprüft werden (72). Deshalb wurde bei einer Anzahl von Proben der kinetischen Reihen die Gewichtsabnahme registriert und auf eine Korrelation mit dem festgestellten Reaktionsgrad hin untersucht.

Die absoluten Gewichtsabnahmen schwanken in ihrer Größenordnung zwischen Proben mit unterschiedlicher Dotierung. Es konnte jedoch kein signifikanter Zusammenhang zwischen Dotierung und durchschnittlichem Wassergehalt festgestellt werden. Letzterer scheint vielmehr von schlecht zu standardisierenden Einflüssen bei der Herstellung, wie z.B. Wassergehalt nach dem Abnutschen usw. abzuhängen.

Insgesamt schwanken die Gewichtsverluste zwischen 1 und 6 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der bei 500°C getemperten Proben. Die kinetischen Reihen bei tieferen Temperaturen ergeben meist

geringere Werte als die bei 1200°C geglühten Referenzproben, das Wasser wurde also noch nicht vollständig abgegeben. Als problematisch erwies sich in diesem Zusammenhang auch das stark hygroskopische Verhalten der Proben, das eine relativ große Unsicherheit in der Bestimmung der Gewichtsverluste bedingte. Thermogravimetrische Untersuchungen würden hier wesentlich verlässlichere Ergebnisse liefern.

Vernachlässigt man die Calciumdotierung, so entsprechen die gefundenen Gewichtsverluste dem folgenden Molverhältnis in den Ausgangssubstanzen:



Da das bei 500°C getemperte Ausgangsmaterial bereits kristallin ist und da nach den Neutronenbeugungsaufnahmen kein Anteil an amorpher Phase nachgewiesen werden konnte, sollte dieses Wasser hauptsächlich an der Oberfläche der Kristallite gebunden sein.

In Abb. 65 und 66 ist der typische Verlauf des Gewichtsverlustes für drei verschiedene Substanzen bei 780°C bzw. 880°C dargestellt. Bei allen ergibt sich im wesentlichen das gleiche Bild: Nach einer raschen Abnahme zu Beginn der Reaktion bleibt die Gewichtsabnahme innerhalb der Fehlergrenzen konstant. Ein signifikanter Zusammenhang zwischen Gewichtsverlust konnte - bezogen auf die gesamte Reaktion - nicht festgestellt werden. Allenfalls zu Beginn der Reaktion könnte ein gewisser Zusammenhang vermutet werden. Geht man davon aus, daß die Keimbildung hauptsächlich an der Oberfläche der Kristallite stattfindet, so wäre es durchaus denkbar, daß an der Oberfläche adsorbiertes Wasser darauf Einfluß nehmen kann. Gegen diese Aussage spricht allerdings die Tatsache, daß die Gewichtsabnahme bei NaOH- und KOH-gefällten Proben ähnlich verläuft, die KOH-gefällten Proben sich unter den gewählten Bedingungen aber abgesehen von wenigen Ausnahmen überhaupt nicht umwandeln. Demzufolge kann kein unmittelbarer

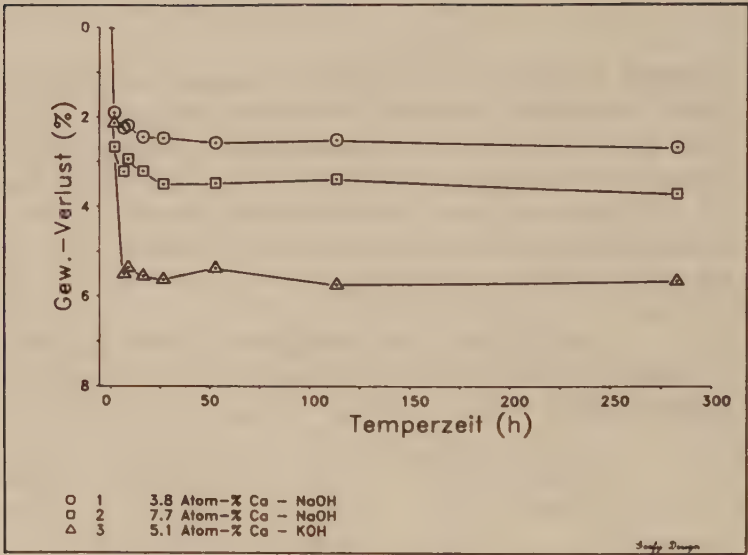


Abb. 65: Kinetik der Phasenumwandlung $k + t \rightarrow m + k'$
 Abhängigkeit des Gewichtsverlustes der bei 500°C getemperten Ausgangssubstanzen von der Reaktionszeit bei 780°C

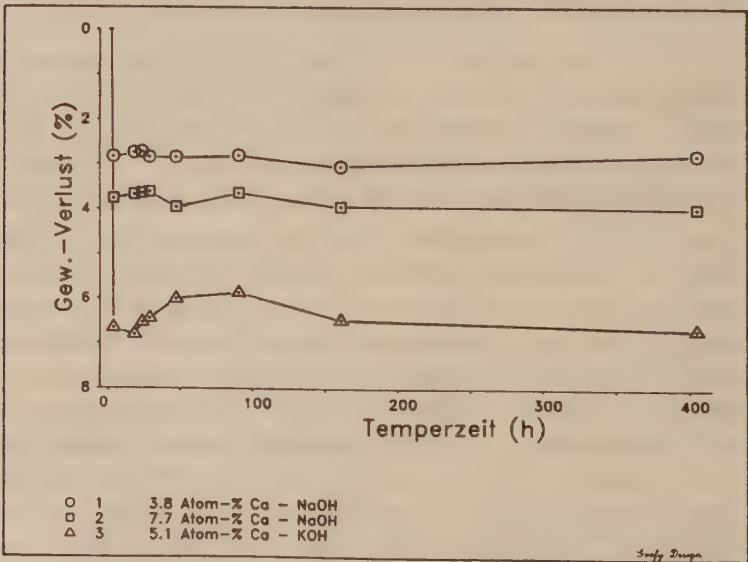


Abb. 66: Kinetik der Phasenumwandlung $k + t \rightarrow m + k'$
 Abhängigkeit des Gewichtsverlustes der bei 500°C getemperten Ausgangssubstanzen von der Reaktionszeit bei 880°C

Zusammenhang zwischen Wassergehalt und Reaktionsgrad bestehen. In jedem Fall sollten etwaige Einflüsse um Größenordnungen geringer als die der Dotierung oder der Verunreinigung mit Alkaliionen sein.

6.4.2 Verunreinigung mit Lauge und Reproduzierbarkeit

Da allgemein bekannt ist, daß das Verhalten von Festkörpern nicht nur von der Zusammensetzung sondern auch von der Teilchengröße, Oberflächenausbildung etc. bestimmt wird und damit auch von der Darstellungsart bedingt wird, mußte auch die Reproduzierbarkeit der kinetischen Reihen überprüft werden.

Bei der Darstellung der Ausgangssubstanzen stellt das Auswaschen der Niederschläge den größten Unsicherheitsfaktor dar. Unnötig langes Auswaschen sollte im Fall der dotierten Proben in jedem Fall vermieden werden, da ansonsten Calcium ausgeschwemmt werden könnte. Andererseits muß damit eine Verunreinigung mit Alkaliionen in Betracht gezogen werden. Während sich im Fall der annähernd stöchiometrisch eingesetzten KOH der Niederschlag relativ leicht auf pH 7 auswaschen läßt, senkt sich der pH des Waschwassers von aus überschüssiger NaOH gefällten Niederschlägen nur nach mehrstündigen Waschen auf Werte um pH 10. Während sich KCl, wie auch aus den Analysen folgt, leicht auswaschen läßt, verbleibt immer ein Rest an NaOH im Niederschlag. Dies könnte auf einer Wechselwirkung mit auf der Oberfläche der Konglomerate befindlichen sauren Zentren basieren. Da sich andererseits mehrfach andeutet, daß die Keimbildung bevorzugt auf der Oberfläche stattfindet, sollte der pH, bei dem das Auswaschen eingestellt wurde, auf die Reaktionsgeschwindigkeit Einfluß nehmen.

In Abb. 67 sind drei kinetische Reihen, ausgehend von drei verschiedenen Ausgangsmaterialien, dargestellt. Die Ausgangssubstanzen wurden identisch hergestellt, aber bis zu verschiedenen pH-Werten hin ausgewaschen.

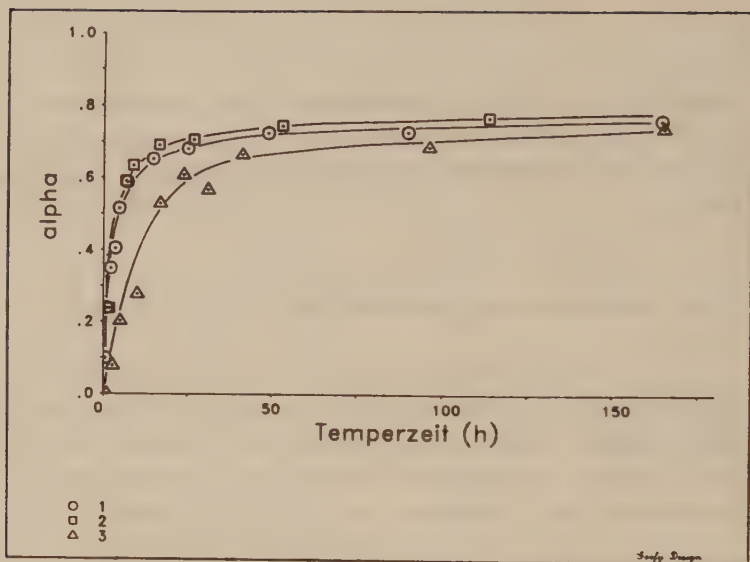


Abb. 67: Einfluß des nach dem Waschen des Niederschlags erreichten pH-Wertes auf die Bildung der monoklinen Phase aus den bei 500°C vorbehandelten Präzipitaten bei 780°C

Substanz	1	Auswaschen bis pH	11.0 - 11.5
Substanz	2	Auswaschen bis pH	10.5 - 11.0
Substanz	3	Auswaschen bis pH	9.5 - 10.0

Während die beiden ersten Reihen annähernd den gleichen Kurvenverlauf zeigen, steigt die Umsatzkurve der Substanz 3 wesentlich langsamer an, erreicht aber denselben Endwert. Der Calciumgehalt der drei Fällungen sollte deshalb identisch sein. In Übereinstimmung mit der aufgestellten Hypothese reagiert die Probe, die am stärksten ausgewaschen wurde, am langsamsten. Diese Probe, die den geringsten pH-Wert zeigte, sollte auch den geringsten Gehalt an Na^+ aufweisen.

Diese Versuche zeigen, daß die Reproduzierbarkeit erfüllt ist, solange die Darstellungsmethode peinlich genau eingehalten wird. Das Auswaschen bzw. die im Niederschlag verbliebene Menge an Alkalihydroxid nimmt zwar keinen Einfluß auf den endgültigen Umsatzgrad, die Reaktionsgeschwindigkeit wird allerdings empfindlich beeinflusst.

7 Untersuchung der Industrieproben

Die Phasenzusammensetzung von dotiertem Zirkondioxid sowie die ablaufenden Phasenumwandlungen sind nicht nur von wissenschaftlichem Interesse, sondern spielen eine Schlüsselrolle bei der Verwendung von Zirkondioxidkeramik in der Technik. Die Phasenanalyse mittels Röntgenbeugung ist aufgrund verfälschender Absorptionseffekte bei der Untersuchung kompakter Probenkörper sehr unzuverlässig. Hier ergeben sich bei der Verwendung von Neutronenstrahlung entscheidende Vorteile. Zu diesen zählen

- a) die zerstörungsfreie Analyse des gesamten Probenvolumens, bei der Phasenumwandlungen im Zusammenhang mit Schleifprozessen oder einer Zerkleinerung der Probe sicher vermieden werden
- b) bei der Röntgenbeugung liefern die Zr-Atome einen so dominanten Streubeitrag, daß die Anteile der leichten Atome - Sauerstoff und die Mehrzahl der technisch wichtigen Dotierungen - nur wenig in die Intensität der Reflexe eingehen. Dies ist bei der Neutronenbeugung unterschiedlich. Damit können die Verschiebung der Sauerstoffatome im tetragonalen Zirkondioxid sowie die Besetzungszahlen im Gitter wesentlich zuverlässiger ermittelt werden
- c) wegen der Unabhängigkeit der Strukturfaktoren vom Streuwinkel läßt sich der Intensitätsabfall mit steigendem Beugungswinkel sowie die Änderung der Peakform im Hinblick auf Temperaturfaktoren sowie Teilchengrößen- und Verspannungseffekte zuverlässiger auswerten

7.1 Charakterisierung der Proben

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten, industriell gefertigten Proben wurden von der Feldmühle Plochingen zur Verfügung gestellt. Es handelte sich um quaderförmige Probenkörper mit Abmessungen in der Größenordnung von 10x10x50 mm. Je zwei der insgesamt sechs Proben besaßen die gleiche Dotierung, wie unten angeführt:

Bezeichnung	Gew.-%	Atom-% *
ZN 35	1.5 MgO	4.4 Mg ²⁺
	+ 1.5 CaO	3.1 Ca ²⁺
ZN 40	3.2 MgO	9.2 Mg ²⁺
ZN 100	5.3 Y ₂ O ₃	5.8 Y ³⁺

* Atom-% bezogen auf Zr⁴⁺ in undotiertem ZrO₂

Die Dichte der gesinterten Probenkörper lag bei 98-99% der theoretischen Dichte, wie auch der untenstehenden Tabelle 27 zu entnehmen ist. Die MgO- und CaO-haltigen Proben zeigten eine gelbe, die Y₂O₃-haltigen Proben eine weiße Färbung. Die Proben wurden nach dem Sintern durch Sägen und Schleifen auf ihre quaderförmige Gestalt gebracht, d.h. die Außenflächen waren einer mechanischen Beanspruchung ausgesetzt. Nähere Umstände der Herstellung wurden mir leider nicht mitgeteilt.

Tabelle 27: Dichte der gesinterten Industrieproben

Die Berechnung der röntgenografischen Dichten beruht auf den in 7.3.1.2 ermittelten Phasenzusammensetzungen und Gitterkonstanten

Probe	MG	$\overline{V_{El}}$	ρ_X	ρ_{obs}	ρ_{obs}
	(g)	(10 ⁶ pm ³)	(g/cm ³)	(g/cm ³)	(%)
ZN 35	117.49	134.12	5.82	5.71	98
ZN 40	115.59	132.66	5.79	5.75	99
ZN 100	122.62	135.12	6.03	5.91	98

7.2 Röntgenografische Untersuchung

7.2.1 Zur Problematik der Verwendung von Röntgenstrahlen

Bereits bei der Untersuchung von Pulverpräparaten mittels Röntgenstrahlen wurden verschiedene Nachteile gegenüber der Verwendung von Neutronenstrahlung offensichtlich, besonders im Bezug auf die Unterscheidung von kubischer und tetragonaler Phase. Diese vor allem durch die breiten Reflexe bedingte Schwierigkeit wäre bei den hochtemperaturbehandelten und gut kristallinen Industrieproben nicht zu erwarten. Zumindest mit modernen Stepscanninggeräten sollte man bei genügender Meßzeit eine hinreichende Auflösung der kubischen und tetragonalen Reflexe erhalten. Den damit erhaltenen Phasenverhältnissen kann aber nur wenig Vertrauen entgegengebracht werden, da das hohe Absorptionsvermögen von Zirkon für Röntgenstrahlen die Phasenverhältnisse vollkommen verfälschen kann. Für $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von 154.18 pm beträgt der Massenschwächungskoeffizient von ZrO_2 109 cm^2/g , d.h. bei einer Dichte von 5.8 g/cm^3 ergibt sich ein linearer Schwächungskoeffizient von 632 cm^{-1} . Nach einem zurückgelegten Weg von nur 73 μm wäre die Intensität der Strahlung auf 1% ihres ursprünglichen Wertes gesunken. Berücksichtigt man noch die Tatsache, daß bei einem Beugungsexperiment sowohl Primärstrahl als auch gebeugter Strahl entsprechend geschwächt werden, sowie die Abhängigkeit der Weglänge vom Beugungswinkel, so ergibt sich eine sehr geringe Eindringtiefe in der Größenordnung von wenigen μm . Die beobachtete gebeugte Strahlung repräsentiert also nur eine dünne oberflächennahe Schicht und gibt keine Information über die Zusammensetzung im Inneren. Nun ist andererseits bekannt, daß in Zirkondioxid durch mechanische Beanspruchung, z.B. intensives Reiben, eine Phasenumwandlung von metastabilen tetragonalen Phasen in die monokline Phase bewirkt werden kann (73). Untersucht man Zirkondioxidproben mit mechanisch bearbeiteten Oberflächen mittels Röntgenstrahlen auf ihre Phasenzusammensetzung, so erhält man eine gemittelte Zusammensetzung der Oberfläche, d.h. im Bezug auf die Zusammensetzung im Inneren u.U. vollkommen verfälschte Werte.

Dieses Problem soll mit Hilfe eines kleinen Gedankenexperiments verdeutlicht werden (genaue Herleitung siehe Anhang). Eine Probe mit der Phasenzusammensetzung I soll mit einer Oberflächenschicht der Zusammensetzung II bedeckt sein. Mit Hilfe eines Computerprogramms wurde in Abb. 68 dargestellt, welche Phasenzusammensetzung man für die gesamte Probe aus der gebeugten Strahlung ermitteln würde - in Abhängigkeit von der Dicke der Oberflächenschicht.

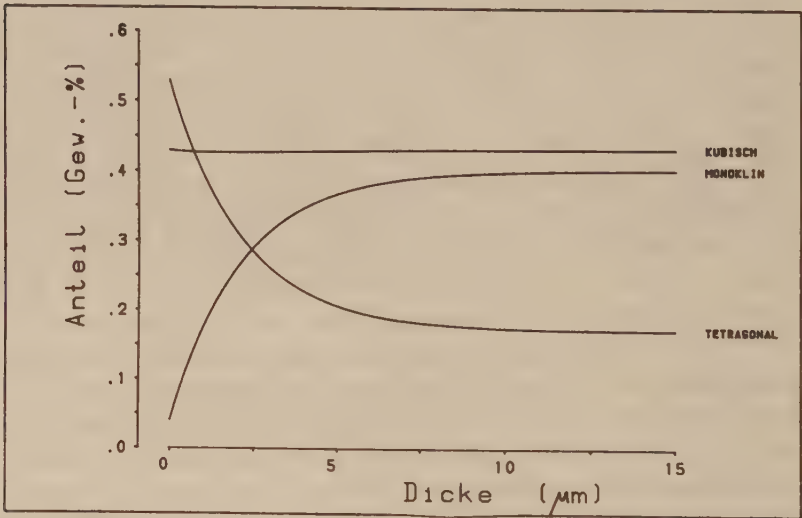


Abb. 68: Abhängigkeit der röntgenografisch ermittelten Phasenzusammensetzung für die gesamte Probe von der Dicke einer Oberflächenschicht mit veränderter Zusammensetzung

Für $d=0$ erhält man logischerweise die Zusammensetzung im Inneren, aber schon bei einer Dicke von wenigen μm wird die resultierende Phasenzusammensetzung praktisch nur von der Oberflächenschicht bestimmt. Die Zusammensetzung im Inneren kann nicht mehr festgestellt werden. Zudem erhält man für eine zwischen diesen Werten liegende Dicke eine resultierende Zusammensetzung, die einem fiktiven Mittelwert entspricht und in der Probe nirgendwo vorliegt.

In der Realität wird diese Oberflächenschicht in ihrer Ausbildung natürlich variieren und so die Verhältnisse noch komplexer gestalten. Anhaltspunkte, inwieweit mit einer derartigen Verfälschung zu rechnen ist, könnte man erhalten, wenn man die Bestimmung bei verschiedenen Wellenlängen - verschiedene Eindringtiefen - durchführt. Mit der Wellenlänge variierende Ergebnisse würden allerdings keinen eindeutigen Rückschluß auf die Zusammensetzung im Inneren erlauben, sondern nur die Unzulänglichkeit der Methode beweisen. Die eleganteste Alternative, diese Schwierigkeiten zu umgehen, liegt in der Verwendung von Neutronenstrahlung, deren Eindringtiefe bei der vorliegenden chemischen Zusammensetzung hinreichend groß ist.

7.2.2 Ergebnisse der röntgenografischen Untersuchungen

Die röntgenografische Untersuchung der kompakten Proben wurde an einem Philips-Norelco-Diffraktometer mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung durchgeführt. Aufgrund der Abmessungen der Proben mußte ein spezieller Halter aus Plexiglas angefertigt werden. Durch die Konstruktion wurde sichergestellt, daß die Probe korrekt im Strahlengang justiert war, der Probenraum wurde mit Bleiblech abgedeckt. Damit war es möglich, Zählrohraufnahmen der vier langen Seiten der quaderförmigen Probenkörper anzufertigen. Die Auswertung erfolgte entsprechend der unter 6.1.2 beschriebenen Methode, wobei die verschiedenen Dotierungen unberücksichtigt blieben. Der Anteil an monokliner Phase entspricht dem bei den kinetischen Messungen definierten Reaktionsgrad α , der Anteil an kubischer und tetragonaler Phase ergibt sich dann gemeinsam zu $1-\alpha$. Die erhaltenen Phasenzusammensetzungen sind in der Tabelle 28 aufgeführt.

Die Werte zeigen eine große Streuung, sowohl zwischen den einzelnen Seiten, als auch bei Aufnahmen derselben Seite an verschiedenen Stellen. Die extremsten Unterschiede finden sich bei der Probe ZN 35A, bei der der Anteil an monokliner Phase zwischen 8 und 74 % variiert. Eine starke Streuung der Werte bei Phasenbestimmungen kann nach Alexander und Kluge (11) auftreten, wenn

Tabelle 28: Ergebnisse der röntgenografischen Untersuchung der Industrieproben - Anteil der monoklinen Phase (Mol-%)

Analyse der vier langen Seiten der quaderförmigen Proben
einige Seiten wurden an verschiedenen Stellen gemessen, um die
Streuung zu zeigen

Berechnung des Phasenanteils entsprechend des Zusammenhangs

$$\text{Mol-\% monokl. Phase} = \frac{F_m}{F_m + F_{kt} \cdot 0.48}$$

F_m Fläche des $11\bar{1}$ - Reflexes der monoklinen Phase

F_{kt} Fläche der überlagerten $111k$ - und $101t$ - Reflexe

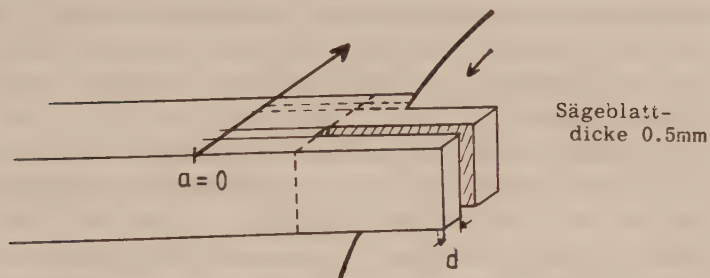
	ZN 35		ZN 40		ZN 100	
	A	B	A	B	A	B
Seite 1	13.5	32.2	30.3	45.2	37.7	26.4
2	74.2	11.5	30.6	35.9	35.2	28.4
3	8.2	12.9	79.6	30.7	26.7	35.2
		12.6				
4	30.9	25.5		30.2	29.1	29.4
		33.8			36.7	36.2
						36.7

Im folgenden sind die berechneten Mittelwerte den Ergebnissen aus
den Neutronenbeugungsaufnahmen gegenübergestellt

	ZN 35		ZN 40		ZN 100	
	A	B	A	B	A	B
X	32 (8)	21 (2)	47 (10)	36 (2)	33 (1)	32 (1) %
NB	1.8	1.2	5.7	5.7	2.4	2.1 %

Tabelle 29: Ergebnisse der röntgenografischen Untersuchung der Sägeproben - Anteil der monoklinen Phase (Mol-%)

Die Bestimmung der monoklinen Phasenanteile erfolgte analog Tabelle 28



- a ursprüngliche Lage der untersuchten Oberfläche in der Probe, angegeben als Abstand zu einer parallel zu den Sägeschnitten liegenden Oberfläche
- d Dicke der abgesägten Plättchen

Probe ZN 40A		
d	a	X_m
(1/10mm)	(1/10mm)	(%)
11.5	0.0	32.5
	11.5	19.6
9.0	16.5	32.6
	25.5	23.9
11.5	30.5	35.0
	42.0	28.9
13.5	47.0	27.8
	60.5	20.3
Mittelwert =		28 (6)

Probe ZN 100A		
d	a	X_m
(1/10mm)	(1/10mm)	(%)
14.0	0.0	42.4
	14.0	26.6
9.0	19.0	17.7
	28.0	25.5
7.5	33.0	16.4
	40.5	23.4
8.0	45.5	18.4
	53.5	25.5
5.5	58.5	20.4
	64.0	25.3
10.0	69.0	30.2
	79.0	25.0
Mittelwert =		25 (7)

das Präparat sehr große Kristalle aufweist. Die Proben sind durch die hohen Sintertemperaturen jedenfalls gut kristallisiert, aber eine derartige Streuung läßt sich damit sicher nicht erklären. Verglichen mit den Ergebnissen der Neutronenbeugungsuntersuchungen ergeben sich auch wesentlich höhere Anteile an monokliner Phase - siehe ebenfalls Tabelle 28 . Dies alles deutet daraufhin, daß hier der vorhin beschriebene Fall vorliegt und mittels Röntgenbeugung die Phasenzusammensetzung einer durch mechanische Einwirkung verschieden stark veränderten Oberfläche bestimmt wurde. Der erhöhte Gehalt an monokliner Phase ist dann auf die Umwandlung von metastabiler tetragonaler Phase zurückzuführen. Die Zusammensetzung im Inneren der kompakten Proben kann also in diesem Fall röntgenografisch nicht ermittelt werden. Aufgrund der verfälschenden Auswirkungen von mechanischer Beanspruchung verbietet sich die Zerkleinerung der Proben zur Anfertigung konventioneller Pulveraufnahmen von selbst.

Um weitere Anhaltspunkte zu erhalten, wurden von jeweils einer Probe ZN 40 sowie ZN 100 parallel zur Längsachse mittels einer Diamantsäge (0.5mm Dicke) unter Wasserkühlung dünne Scheiben abgeschnitten. Es sollte überprüft werden, ob sich jetzt bei den aus dem Inneren gesägten Plättchen ein geringerer Gehalt an monokliner Phase einstellen würde. Die Plättchen wurden wiederum am Zählrohr vermessen, wobei sie mit Wachs in durchbohrten Probenhaltern korrekt justiert wurden. Die ermittelten Phasenzusammensetzungen sind in Tabelle 29 aufgeführt.

Es läßt sich kein sinnvoller Gang bezüglich der Lage der Plättchen relativ zu den Außenseiten feststellen. Die Ergebnisse streuen hingegen um einen Mittelwert von $\alpha = 25\%$ (7) für ZN 100 und $\alpha = 28\%$ (6) für ZN 40, der etwas unter den Werten der Außenseiten, aber noch immer weitaus höher als der aus den Neutronenbeugungsaufnahmen einzuordnen ist. Offensichtlich wurde auch hier durch die mechanische Beanspruchung beim Sägen eine teilweise Um-

wandlung von metastabiler tetragonaler in die monokline Phase verursacht. Bei den hier vorliegenden Proben war es also nicht möglich, über röntgenografische Untersuchungen einen zuverlässigen Wert für die Phasenzusammensetzung im Inneren der Probe zu erhalten.

7.3 Untersuchung mittels Neutronenbeugung

7.3.1 Pulverprofilanalysen

Die im vorigen Abschnitt beschriebenen Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Phasenzusammensetzung infolge von Absorptionseffekten fallen bei der Verwendung von Neutronenstrahlen weg. Sieht man von einigen Ausnahmen wie z.B. Bor oder Cadmium ab, so sind Absorptionseffekte bei der Wechselwirkung von Neutronenstrahlen mit fester Materie bei den üblichen Probenvolumina vernachlässigbar klein. Aus diesem Grund wird hier das gesamte Probenvolumen durchstrahlt und man erhält dann eine gemittelte Zusammensetzung, in der eine Oberflächenschicht aufgrund ihres geringen Volumenanteils keine Rolle mehr spielt.

Zur Bestimmung der Phasenzusammensetzungen der vorliegenden Proben wurden Neutronenbeugungsaufnahmen am Forschungsreaktor des Hahn-Meitner-Instituts in Berlin durchgeführt. Die Versuchsanordnung entspricht Debye-Scherrer-Geometrie, die polykristallinen, kompakten Probenkörper ergeben somit normale Pulveraufnahmen. Die Wellenlänge wurde über Eichaufnahmen mit Aluminiumoxid zu $\lambda = 239.65\text{pm}$ bestimmt.

Die Pulveraufnahmen wurden im wesentlichen von den Reflexen der kubischen und tetragonalen Phase bestimmt. Die monokline Phase zeigte so geringe Beiträge, daß sie bei der Auswertung in erster Näherung vernachlässigt werden konnte - vgl. Tabelle 28. Da es sich damit nur noch um ein Zweiphasensystem handelte, war

es möglich, eine Profilanalyse mit der Young-Version des Rietveld-Programmes (41) durchzuführen, da diese Version die Anwesenheit zweier Phasen nebeneinander zuläßt. Problematisch erwies sich allerdings auch hier wieder die enge strukturelle Verwandtschaft der tetragonalen und kubischen Phase, die zu einem großen Überlappungsbereich der Reflexe Anlaß gibt. Ein Ausweichen auf höhere Winkel war an dem zur Verfügung stehenden Gerät nicht sinnvoll, da die größere Aufspaltung der Peaks durch das stark sinkende Auflösungsvermögen der Apparatur um ein vielfaches überkompensiert wird. Dieser Informationsverlust hatte zur Folge, daß bei der Verfeinerung nicht alle kristallografischen Parameter freigegeben werden konnten. Es mußten die folgenden Restriktionen aufrecht erhalten werden:

- Die Temperaturfaktoren der verschiedenen Ionen wurden für beide Phasen gemeinsam verfeinert.
- Die Temperaturfaktoren für Mg^{2+} und Ca^{2+} wurden willkürlich auf 1.0 festgesetzt. Für Y^{3+} wurde derselbe Temperaturfaktor wie für Zr^{4+} verwendet.
- Die Besetzungszahlen wurden mit Hilfe von Phasendiagrammen abgeschätzt und während der Verfeinerung festgehalten. Die Freigabe ergab zwar zumeist einen kleineren Residualwert, die verfeinerten Werte waren aber kristallchemisch nicht sinnvoll.

Eine deutliche Verbesserung der Residualwerte ergab sich, wenn für die Profilkfunktion, die die Form der berechneten Reflexe bestimmt, eine Mischung aus Gauß- und Lorentzfunktion (Pseudo-Voigt-Funktion s. Anhang) zugelassen wurde. Der Parameter eta beschreibt das Mischungsverhältnis entsprechend der folgenden Gleichung:

$$\text{Profilkfunktion} = (1 - \text{eta}) * \text{Gauß} + \text{eta} * \text{Lorentz}$$

Dies deutet auf Teilchengrößeneffekte hin, die im Abschnitt 7.3.2 genauer diskutiert werden.

Eine deutliche Verschlechterung der R-Werte trat ein, wenn man die relativ großen Temperaturfaktoren auf die Werte

chemisch verwandter Strukturen verringerte und festhielt. Diese Tatsache wird im Abschnitt 7.3.1.3 diskutiert.

Die gesammelten Ergebnisse für die sechs Proben sind in den Tabellen 30 bis 32 zusammengefaßt. Zusätzlich sind die gemessenen und berechneten Profile in den Abb. 69 bis 71 dargestellt. Da sich für die Proben mit gleicher Dotierung nahezu identische Aufnahmen ergaben, wird für jede Dotierung nur jeweils eine Abbildung gezeigt.

7.3.1.1 Festlegung der Besetzungszahlen

Für die untersuchten Proben war nur der Dotierungsgrad bekannt, der einen Mittelwert für das gesamte Material darstellt. Da sich die Proben aber aus drei Phasen zusammensetzen, die unterschiedliche Löslichkeiten für die zur Dotierung verwendeten Metalle besitzen, waren die korrekten Besetzungszahlen für die einzelnen Phasen nicht direkt zugänglich. Erschwerend kommt hinzu, daß die kubischen Phasen in den hier vorliegenden Konzentrationsbereichen feste Lösungen bilden können und somit die Besetzungszahlen auch noch von der Phasenzusammensetzung abhängen.

Die Festlegung der Besetzungszahlen war deshalb nur unter Zuhilfenahme von Phasendiagrammen aus der Literatur und der Voraussetzung der folgenden Annahmen möglich:

- monokline Phase: Hier ergibt sich für Ca^{2+} und Mg^{2+} eine vernachlässigbar geringe, für Y^{3+} eine geringe Löslichkeit. Aufgrund der Tatsache, daß entsprechend den Neutronenbeugungsaufnahmen nur geringe Mengen an monokliner Phase vorliegen, können die hieraus resultierenden Konzentrationsänderungen vernachlässigt werden.
- tetragonale Phase: Für Ca^{2+} und Mg^{2+} liegen die Löslichkeiten unter 1% (74), für Y^{3+} muß die Löslichkeit allerdings berücksichtigt werden (75).

Tabelle 30: Profilanalyse der Neutronenbeugungsaufnahmen der Industrieproben - Proben ZN 35 , 1.5 Gew.-% MgO + 1.5 Gew.-% CaO

	ZN 35 A		ZN 35 B	
<u>Kubische Phase:</u>				
U	1.70	(43)	2.05	(43)
V	-1.10	(58)	-1.53	(58)
W	0.31	(18)	0.44	(17)
Skal.-Faktor	140	(5)	139	(5)
a - Achse (pm)	510.87	(5)	510.95	(5)
n(Zr)	0.0177	-	0.0177	-
n(O)	0.0386	-	0.0386	-
n(Ca)	0.0013	-	0.0013	-
n(Mg)	0.0018	-	0.0018	-
R-Bragg (%)	0.82		0.82	
<u>Tetragonale Phase:</u>				
U	0.80	(32)	0.74	(29)
V	0.14	(42)	0.18	(38)
W	-0.07	(13)	-0.07	(12)
Skal.-Faktor	640	(18)	631	(18)
a - Achse (pm)	360.34	(5)	360.30	(5)
c - Achse (pm)	518.83	(10)	518.94	(10)
a' - Achse (pm)	509.60	(7)	509.54	(7)
c/a'	1.018		1.018	
z(O)	0.453	(1)	0.453	(1)
R-Bragg (%)	0.99		0.98	
<u>Gemeinsame Parameter:</u>				
eta	0.136	(13)	0.143	(13)
B(Zr) (pm ²)	1.36	(11)	1.18	(11)
B(O) (pm ²)	2.83	(13)	2.59	(13)
B(Mg) (pm ²)	1.0	-	1.0	-
B(Ca) (pm ²)	1.0	-	1.0	-
R-Prof (abs)	3.24		3.18	
R-Prof (wq)	4.76		4.71	
<u>Phasenverhältnis:</u>				
K/T (Mol-%)	47.0 : 53.0		47.0 : 53.0	
DOT (K:T %)	Mg:	9.4		9.4
	Ca:	6.6		6.6
Dot (n %)	Mg:	(8.6)		(8.6)
	Ca:	(6.2)		(6.2)

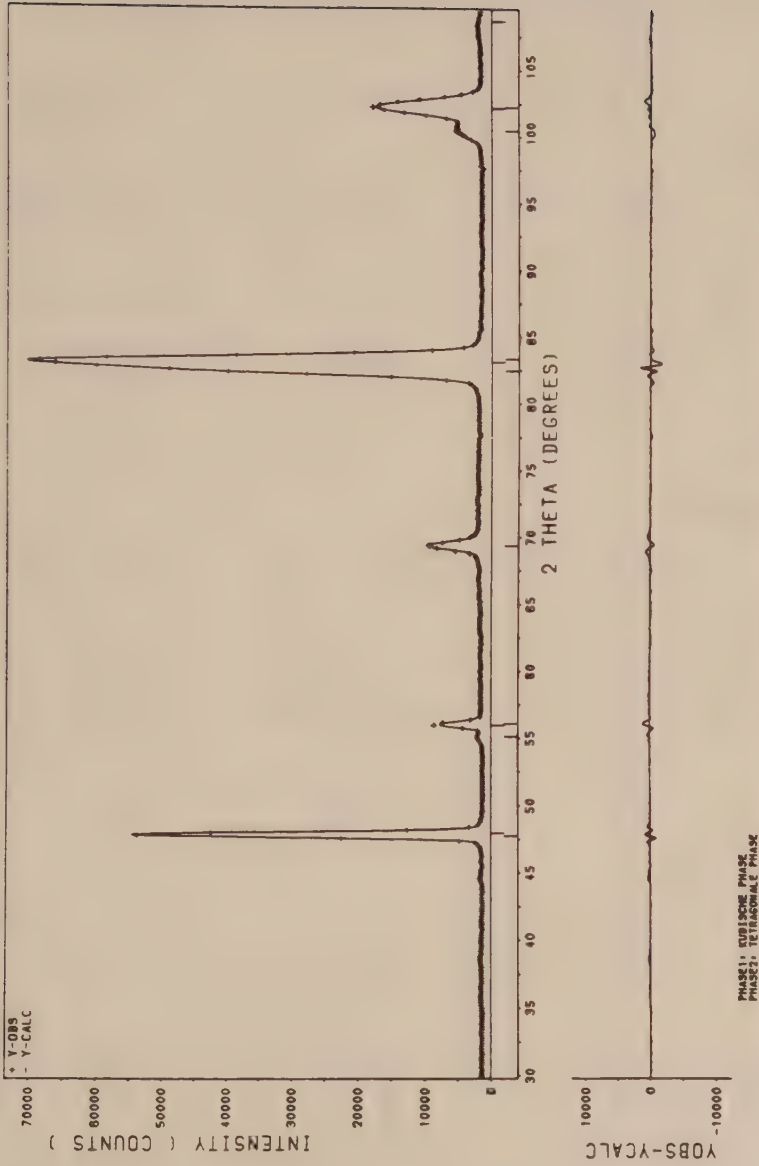


Abb. 69: Pulverprofilanalyse der Neutronenbeugungsaufnahme der Industrieprobe ZN 35 A
Zweiphasennäherung - kub. und tetrag. Phase; Spuren der monokl. Phase im Untergrund

Tabelle 31: Profilanalyse der Neutronenbeugungsaufnahmen der Industrieproben - Proben ZN 40 , 3.2 Gew.-% MgO
Erklärung s. Text

	ZN 40 A		ZN 40 B		ZN 40 B	
					Temp.-Fak. fest	
<u>Kubische Phase:</u>						
U	2.17	(75)	2.19	(81)	2.29	(1.26)
V	-0.91	(1.03)	-0.96	(1.11)	-0.85	(1.73)
W	0.29	(32)	0.29	(34)	0.19	(53)
Skal.-Faktor	130	(4)	150	(5)	95	(4)
a - Achse (pm)	508.28	(8)	508.23	(8)	508.26	(13)
n(Zr)	0.0170	-	0.0170	-	0.0170	-
n(O)	0.0378	-	0.0378	-	0.0378	-
N(Mg)	0.0038	-	0.0038	-	0.0038	-
R-Bragg (%)	0.33		1.32		5.59	
<u>Tetragonale Phase:</u>						
U	1.51	(34)	1.46	(35)	1.40	(52)
V	-0.78	(46)	-0.75	(48)	-0.58	(71)
W	0.26	(14)	0.27	(15)	0.18	(22)
Skal.-Faktor	624	(15)	742	(19)	450	(13)
a - Achse (pm)	359.54	(7)	359.48	(7)	359.52	(11)
c - Achse (pm)	519.05	(11)	519.00	(11)	519.05	(18)
a' - Achse (pm)	508.48	(10)	508.38	(10)	508.44	(16)
c/a'	1.021		1.021		1.021	
z(O)	0.456	(1)	0.454	(1)	0.454	(1)
R-Bragg (%)	0.30		1.48		5.40	
<u>Gemeinsame Parameter:</u>						
eta	0.214	(16)	0.315	(17)	0.214	(27)
B(Zr) (pm ²)	2.13	(13)	*10 ⁴	1.78	(14)	*10 ⁴
B(O) (pm ²)	3.23	(15)	*10 ⁴	2.73	(16)	*10 ⁴
B(Mg) (pm ²)	1.0	-	*10 ⁴	1.0	-	*10 ⁴
R-Prof (abs)	3.58		4.02		6.65	
R-Prof (wq)	5.35		5.76		8.90	
<u>Phasenverhältnis:</u>						
K/T (Mol-%)	45.0	: 55.0	45.0	: 55.0	46.0	: 54.0
Dot (K:T %)	20.4		20.4		20.0	
Dot (n %)	18.2		18.2		(18.2)	

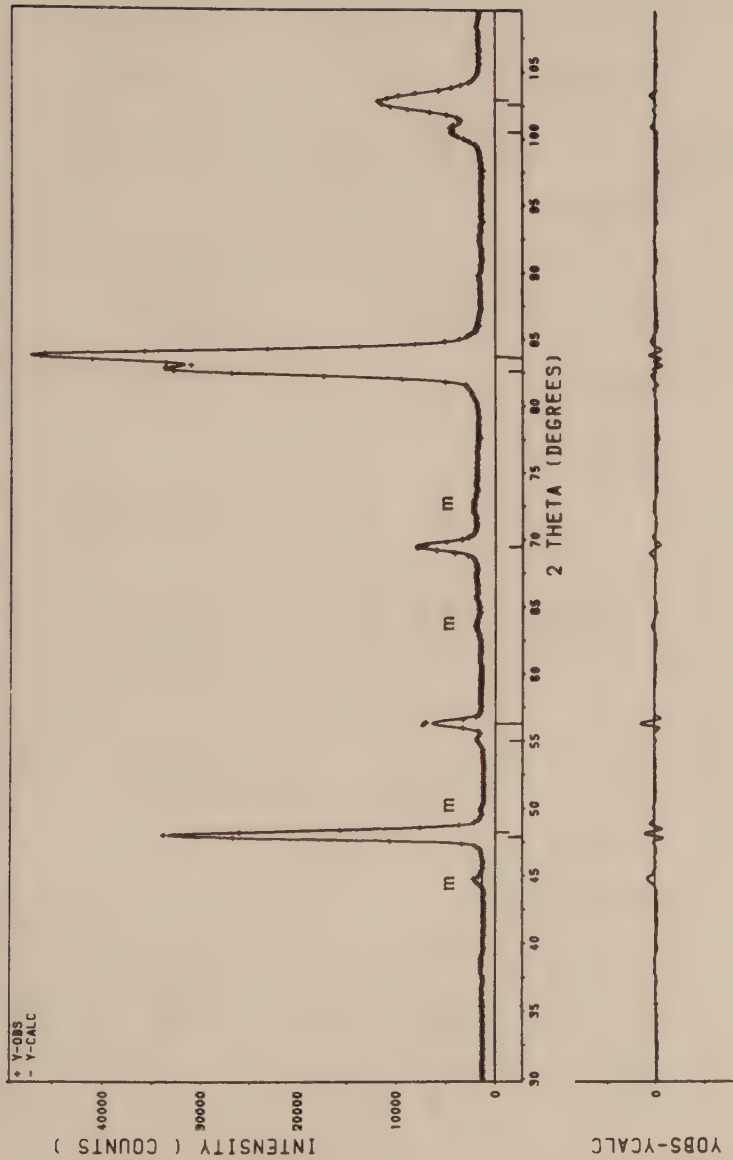


Abb. 70: Pulverprofilanalyse der Neutronenbeugungsaufnahme der Industrieprobe ZN 40 A
Zweiphasennäherung - kub. und tetrag. Phase; Spuren der monokl. Phase im Untergrund

Tabelle 32: Profilanalyse der Neutronenbeugungsaufnahmen der Industrieproben - Proben ZN 100 , 5.3 Gew.-% Y_2O_3

	ZN 100 A		ZN 100 B	
<u>Kubische Phase:</u>				
U	1.76	(96)	0.45	(90)
V	-2.43	(1.50)	0.15	(1.34)
W	1.35	(55)	0.04	(44)
Skal.-Faktor	46	(7)	75	(12)
a - Achse (pm)	513.82	(11)	513.59	(12)
n(Zr)	0.0179	-	0.0179	-
n(O)	0.0402	-	0.0402	-
n(Y)	0.0030	-	0.0030	-
R-Bragg (%)	1.29		1.15	
<u>Tetragonale Phase:</u>				
U	1.02	(22)	1.26	(23)
V	-0.23	(30)	-0.76	(32)
W	0.05	(9)	0.27	(10)
Skal.-Faktor	983	(36)	1170	(54)
a - Achse (pm)	360.69	(5)	360.48	(6)
c - Achse (pm)	518.81	(9)	518.71	(10)
a'- Achse (pm)	510.09	(7)	509.80	(8)
c/a'	1.017		1.017	
z(O)	0.457	(1)	0.455	(1)
n(Zr)	0.1206	-	0.1206	-
n(O)	0.2478	-	0.2478	-
n(Y)	0.0044	-	0.0044	-
R-Bragg (%)	1.26		1.22	
<u>Gemeinsame Parameter:</u>				
eta	0.086	(16)	0.245	(15)
B(Zr) (pm)	1.27	(13) *10	0.84	(14) *10
B(O) (pm)	2.31	(17) *10	1.59	(16) *10
B(Y) (pm)	1.27	(13) *10	0.84	(14) *10
R-Prof (abs)	4.44		4.61	
R-Prof (wq)	6.89		7.00	
<u>Phasenverhältnis:</u>				
K/T (Mol-%)	16.0 : 84.0		20.0 : 80.0	
Dot (K:T %) o	5.23		5.66	
Dot (theo.) o	5.80		5.80	

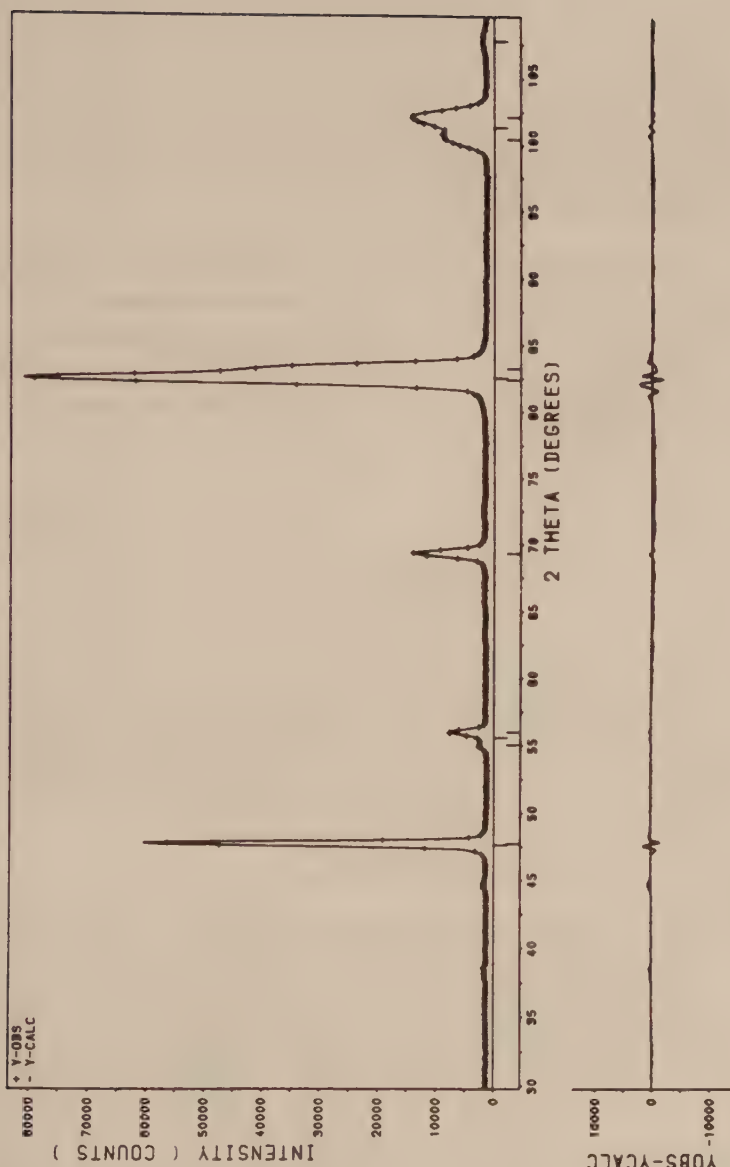


Abb. 71: Pulverprofilanalyse der Neutronenbeugungsaufnahme der Industrieprobe ZN 100 A
Zweiphasennäherung - kub. und tetrag. Phase; Spuren der monokl. Phase im Untergrund

- kubische Phase: Hier tritt für alle drei zur Dotierung verwendeten Metalle innerhalb bestimmter Konzentrationsgrenzen ein Bereich fester Lösungen auf. Da diese eine gewisse Phasenbreite aufweisen, ist die Dotierung der kubischen Phase nicht mehr eindeutig festgelegt, sondern wird durch das Löslichkeitsverhalten der anderen Phasen sowie durch die Phasenzusammensetzung bestimmt.

Da die Löslichkeiten temperaturabhängig sind, die Herstellungsbedingungen aber nicht genau beschrieben wurden, sind diese Schätzwerte naturgemäß mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Leider existiert keine Alternative zu dem hier beschriebenen Verfahren. Im folgenden werden nun die Ableitungen der Besetzungszahlen für die verschiedenen Proben genau erläutert.

Probe

ZN 35 A,B	1.5 Gew.-%	MgO	1.5 Gew.-%	CaO
	4.4 Atom-%	Mg ²⁺	3.1 Atom-%	Ca ²⁺

Die Löslichkeit von MgO und CaO in der tetragonalen Phase wurde vernachlässigt. Damit befindet sich das gesamte Dotierungsmaterial in der kubischen Phase. Mit einem vorläufigen Phasenverhältnis von k (kubische Phase) zu t (tetragonale Phase) k:t = 50:50 ergeben sich folgende Werte:

tetragonale Phase: unverändert, wie ZrO₂

kubische Phase:

Zusammensetzung	Besetzungszahlen*
85.0 Atom-% Zr ⁴⁺	$n_{\text{Zr}} = 0.01771$
8.8 Atom-% Mg ²⁺	$n_{\text{Mg}} = 0.00183$
6.2 Atom-% Ca ²⁺	$n_{\text{Ca}} = 0.00129$
	$n_{\text{O}} = 0.03855$

* die Besetzungszahlen beziehen sich auf die allgemeine Lage in der jeweiligen Raumgruppe - vgl. Programmbeschreibung

Probe

ZN 40 A,B

3.2 Gew.-% MgO

9.2 Atom-% Mg^{2+}

Die Löslichkeit von MgO in der tetragonalen Phase wurde wiederum vernachlässigt. Mit einem vorläufigen Phasenverhältnis von k:t = 50:50 ergeben sich die folgenden Werte:

tetragonale Phase: unverändert - wie ZrO_2

kubische Phase:

Zusammensetzung	Besetzungszahlen*
81.6 Atom-% Zr^{4+}	$n_{Zr} = 0.01700$
18.4 Atom-% Mg^{2+}	$n_{Mg} = 0.00383$
	$n_O = 0.03784$

Probe

ZN 100 A,B

5.3 Gew.-% Y_2O_3

5.8 Atom-% Y^{3+}

Im Fall der Yttrium-Dotierung mußte auch die Löslichkeit von Y_2O_3 in der tetragonalen Phase berücksichtigt werden. Aus den in der Literatur bechriebenen Phasendiagrammen (75) lassen sich für den Temperaturbereich von 1200-1600° C die folgenden Grenzen für die Zweiphasenbereiche abschätzen:

t / t+k	3.5 Atom-% Y^{3+}
t+k / k	14.3 Atom-% Y^{3+}

Bei einer vorläufigen Phasenzusammensetzung von k:t = 20:80 ergibt sich damit ein mittlerer theoretischer Dotierungsgrad von

$$0.8 \times 3.5 \text{ Atom-\%} + 0.2 \times 14.3 \text{ Atom-\%} = 5.7 \text{ Atom-\%}$$

Dies steht in sehr guter Übereinstimmung mit dem vorgegebenen Dotierungsgrad von 5.8 Atom-% Y^{3+} . Damit ergeben sich die folgenden Besetzungszahlen:

tetragonale Phase: 3.5 Atom-% Y^{3+}

Besetzungszahlen *

$$n_{Zr} = 0.12063$$

$$n_Y = 0.00438$$

$$n_O = 0.24780$$

kubische Phase: 14.3 Atom-% Y^{3+}

Besetzungszahlen *

$$n_{Zr} = 0.01785$$

$$n_Y = 0.00298$$

$$n_O = 0.04018$$

Auf diesen Werten wurden die Besetzungszahlen während der Verfeinerung festgehalten. Am Ende wurden aus den endgültigen Phasenzusammensetzungen die sich nach den obigen Annahmen ergebenden Dotierungen der Phasen ermittelt und mit den zur Abschätzung der Besetzungszahlen verwendeten Näherungen verglichen.

Dabei ergaben sich die folgenden Werte:

Dotierung der kubischen Phase in Atom-%, bezogen auf die Zr-Plätze

	Näherung		Ergebnisse der Verfeinerung
ZN 35 A,B	Mg	8.6	9.4
	Ca	6.2	6.6
ZN 40 A,B	Mg	18.2	20.4

Brutto-Dotierung der gesamten Probe in Atom-%

ZN 100 A	Y	5.8	5.2
ZN 100 B	Y	5.8	5.7

Wie man der obigen Aufstellung entnehmen kann, weichen die aus den endgültigen Phasenverhältnissen berechneten Dotierungsgrade nur gering von den zur Ableitung der Besetzungszahlen verwendeten Werten ab. Die damit ermittelten Besetzungszahlen können daher als hinreichend gute Näherung betrachtet werden.

7.3.1.2 Phasenzusammensetzungen und Gitterkonstanten

Wurden die Verfeinerungen in der oben beschriebenen Weise durchgeführt, so ergaben sich gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Profilen, die zu niedrigen Residual-Werten führten (Tab.30-32). Diese sind dabei durch die geringen Beiträge der monoklinen Phase im Untergrund größer als bei einem entsprechenden reinen Zweiphasensystem. Die Bragg-R-Werte, die sich auf die integralen Intensitäten beziehen, nehmen zum Teil sogar Werte kleiner als 1% an. Dies liegt wohl nicht nur in der guten Übereinstimmung, sondern auch in der geringen Anzahl an Reflexen, verglichen mit Einkristallmessungen, begründet.

Wesentliches Ziel der Neutronenbeugungsaufnahmen war es, den Gehalt an kubischer und tetragonaler Phase nebeneinander festzustellen. Dieses Phasenverhältnis konnte nach Abschluß der Verfeinerungen sofort aus den Skalierungsfaktoren berechnet werden. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Elementarzelle der tetragonalen Phase nur die Hälfte des Volumens der kubischen Einheitszelle besitzt (vgl. 5.1.1.2). Dabei ergeben sich die folgenden Phasenverhältnisse kubisch : tetragonal

ZN 35	A	47 : 53 %	B	47 : 53 %
ZN 40	A	45 : 55 %	B	45 : 55 %
ZN 100	A	16 : 84 %	B	20 : 80 %

Der bisher nicht berücksichtigte Anteil an monokliner Phase wurde aus den Intensitäten des $11\bar{1}$ -Reflexes der monoklinen Phase, sowie des 200-Reflexes der kubisch/tetragonalen Phasen bestimmt. Aus den Peakflächen ergab sich nach der bereits mehrmals erläuterten Methode unter Berücksichtigung der veränderten theoretischen Intensitäten für Neutronenstrahlung die in Tab. 33 aufgelisteten Verhältnisse monoklin : tetragonal/kubisch.

Faßt man alle Ergebnisse zusammen, so lassen sich die folgenden Phasenzusammensetzungen berechnen.

Tabelle 33: Phasenzusammensetzungen der Industrieproben
Angaben in Vol-%; etwaige Dichteunterschiede der
einzelnen Phasen blieben unberücksichtigt

	Anteil der Phasen in Vol-%		
	monoklin	tetragonal	kubisch
ZN 35 A	1.8	52.0	46.2
ZN 35 B	1.2	52.4	46.4
ZN 40 A	5.7	51.9	42.4
ZN 40 B	5.7	51.9	42.4
ZN 100 A	2.4	82.0	15.6
ZN 100 B	2.1	78.3	19.6

Eine exakte Bestimmung der Phasenverteilung in Zirkondioxid ist also nur über eine Profilanalyse der Pulverdiffraktogramme möglich. Doch auch hier bleiben, wie bereits erwähnt, Korrelationen zwischen Phasenverhältnissen, Besetzungszahlen, Lageparametern usw., die es erzwingen, manche Parameter auf plausibel erscheinenden Werten festzuhalten. Damit verbleibt aber immer eine gewisse Unsicherheit, wie sinnvoll die Werte gewählt wurden und inwiefern das Ergebnis der Verfeinerung damit schon festgelegt und damit zum Artefakt wird.

Um die Konsistenz der Ergebnisse zu überprüfen, wäre der Vergleich mit auf anderen Wegen erzielten Aussagen wünschenswert. Als naheliegende Möglichkeit bietet sich eine Betrachtung der Gitterkonstanten an. Treten in einem kristallinen Festkörper über einen größeren Mischungsbereich feste Lösungen auf, so hängt die Gitterkonstante vom Dotierungsgrad der festen Lösung ab (vgl. 6.2.3). Ist der, in erster Näherung lineare Zusammenhang bekannt,

so kann aus den Gitterkonstanten auf den Dotierungsgrad zurückgerechnet werden.

Da für die Aufstellung dieser Eichgeraden eine große Anzahl an Proben bekannter Dotierung nötig ist und im Rahmen der Arbeit keine Untersuchungen an Y_2O_3 - oder MgO -dotierten Systemen vorgesehen waren, mußte auf Literaturwerte zurückgegriffen werden.

Im folgenden soll nun die Bestimmung der Dotierungsgrade der kubischen und tetragonalen Phasen für die Y_2O_3 -dotierten Proben aus den verfeinerten Gitterkonstanten durchgeführt werden:

	ZN 100 A	ZN 100 B
kubische Phase:		
verfeinerte Gitterkonstante	$a = 513.8 \text{ pm}$	513.6 pm
Zusammenhang laut Lit. (57)		
$d = 511.4 + 0.283 \cdot x'$,		
x' in Mol-% Y_2O_3		
damit erhält man	$x' = 8.48 \text{ Mol-\%}$	$7.77 \text{ Mol-\% } Y_2O_3$
bzw. §	$x = 15.6 \text{ Atom-\%}$	$14.4 \text{ Atom-\% } Y^{3+}$
Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem aus dem Phasendiagramm abgeschätzten Wert von $14.3 \text{ Atom-\% } Y^{3+}$.		
tetragonale Phase:		
verfeinerte Gitterkon-		
stanten	$a' = 510.09 \text{ pm}$	509.80 pm
$d = 508.0 + 0.349 \cdot x$		
damit erhält man	$x = 6.0 \text{ Atom-\%}$	$5.2 \text{ Atom-\% } Y^{3+}$
	$c = 518.81 \text{ pm}$	518.71 pm
$d = 519.5 - 0.309 \cdot x$		
damit erhält man	$x = 2.2 \text{ Atom-\%}$	$2.6 \text{ Atom-\% } Y^{3+}$
Mittelwert	$x = 4.1 \text{ Atom-\%}$	$3.9 \text{ Atom-\% } Y^{3+}$

§ $x = 2x'/(100 + x') \cdot 100$

Da das hier vorliegende c/a'-Verhältnis von dem in der Literatur offensichtlich etwas abweicht, wurden die Mittelwerte berechnet. Aus den Phasendiagrammen war ein Wert von 3.5 Atom-% Y^{3+} abgeschätzt worden.

Mit Hilfe der in Tabelle 33 aufgeführten, aus den Skalierungsfaktoren berechneten Phasenverhältnissen kann nun die mittlere Dotierung der Proben berechnet werden. Bei Annahme einer undotierten monoklinen Phase ergeben sich die folgenden Werte:

Probe	monokl.	tetrag.	kub. Anteil	
ZN 100 A	0.024*0.0%	+ 0.820*4.1%	+ 0.156*15.6%	= 5.796 %
ZN 100 B	0.021*0.0%	+ 0.783*3.9%	+ 0.196*14.4%	= 5.876 %

Die hiermit berechneten Brutto-Dotierungen von 5.8 bzw. 5.9 Atom-% Yttrium stehen in hervorragender Übereinstimmung mit der vom Hersteller angegebenen Zusammensetzung von 5.8 Atom-% Y^{3+} . Daraus läßt sich ableiten, daß wenigstens für diese beiden Proben die Verfeinerung einen in sich konsistenten und sinnvollen Satz von Parametern geliefert hat.

Eine analoge Prüfung für die Proben ZN 35 ist leider nicht durchführbar, da hier gleichzeitig mit zwei verschiedenen Metallen dotiert wurde. Der Gang der Gitterkonstanten in diesem mehrdimensionalen System läßt sich kaum sinnvoll analysieren.

Für die nur mit Mg dotierten Proben der Reihe ZN 40 war eine grobe Abschätzung der Dotierungsgrade nach Literaturangaben (30) möglich. Dabei ergibt sich über die Gitterkonstanten der kubischen Phase ein Wert von 12.8 Atom-% Mg^{2+} . Über die bereits erwähnten Annahmen berechnet sich aus den Skalierungsfaktoren ein Magnesiumgehalt von 20.4 Atom-%. Dies könnte ein Hinweis sein, daß die Löslichkeit von MgO in tetragonalem Zirkondioxid doch höher als in (74) angegeben und damit nicht mehr vernachlässigbar sein könnte. Eine weitergehende Diskussion erscheint hier allerdings nicht sinnvoll, da die Zuverlässigkeit der Literaturangaben (30) nicht ausreichend erscheint.

Der qualitative Gang der Gitterkonstanten entspricht den Erwartungen: die Gitterkonstanten der kubischen Phasen nehmen mit steigendem Ca-Gehalt zu, mit steigendem Mg-Gehalt ab. Die Gitterkonstanten nehmen auch für die Yttrium-Dotierung die größten, für Magnesium-Dotierung die kleinsten Werte an. Die gleichzeitig mit Ca und Mg dotierten Proben zeigen im Vergleich zu undotiertem Zirkondioxid nur wenig veränderte Werte, die gegensinnigen Einflüsse von Mg und Ca scheinen sich aufzuheben.

7.3.1.3 Diskussion der Temperaturfaktoren

Abschließend verdienen die bei den Verfeinerungen ermittelten Temperaturfaktoren noch eine genauere Betrachtung. Aufgrund der geringen Anzahl an Reflexen und der Beschränkung auf einen Winkelbereich von $2\theta = 120^\circ$ ergab die gleichzeitige Verfeinerung aller isotropen Temperaturfaktoren keine physikalisch sinnvollen Werte. Da die tetragonale und kubische Phase - abgesehen von der Dotierung - aus den gleichen Elementen in der gleichen Oxidationsstufe aufgebaut und kristallografisch sehr ähnlich sind, erschien es als eine brauchbare Näherung, die Temperaturfaktoren des jeweiligen Elementes für beide Phasen zu koppeln. Dieser Ansatz führte zu sinnvolleren Ergebnissen, wenngleich sich ungewöhnlich große Werte ergaben. Diese sind hier im Vergleich mit Literaturwerten für zwei verwandte Strukturen in der Tabelle 34 zusammengefaßt.

Tabelle 34: Profilanalyse der Neutronenbeugungsaufnahmen der Industrieproben - verfeinerte Werte für die isotropen Temperaturfaktoren und Vergleichswerte aus der Literatur
Alle Angaben in $B \cdot 10^4 \text{ pm}^2$

Literaturwerte für

Calciumzirkonat CaZrO_3 (32)

$$B_{\text{Zr}} = 0.23 \quad B_{\text{O}} = 0.51 \quad B_{\text{Ca}} = 0.66$$

monoklines Zirkondioxid (13)

$$B_{\text{Zr}} = 0.30 \quad B_{\text{O}_I} = 0.32 \quad B_{\text{O}_I} = 0.23$$

	ZN 35 A		ZN 35 B	
B _{Zr}	1.36	(11)	1.18	(11)
B _O	2.83	(13)	2.59	(13)
B _{Mg,Ca}	1.00	-	1.00	-
	ZN 40 A		ZN 40 B	
B _{Zr}	2.13	(13)	1.78	(14)
B _O	3.23	(13)	2.73	(16)
B _{Mg}	1.00	-	1.00	-
	ZN 100 A		ZN 100 B	
B _{Zr,Y}	1.27	(13)	0.84	(14)
B _O	2.31	(14)	1.59	(16)

Hält man die Temperaturfaktoren aber auf Werten in der Größenordnung der Literaturdaten fest, so ergibt sich bei der Verfeinerung eine deutlich schlechtere Übereinstimmung der Intensitäten und die Residualwerte nehmen sprunghaft zu. Dieses Verhalten soll am Beispiel der Probe ZN 40 B demonstriert werden. Das berechnete Pulverprofil ist zusammen mit den gemessenen Werten in der Abb. 72 dargestellt. Besonders deutlich ist die schlechtere Übereinstimmung an den in der Differenzkurve auftretenden Peaks zu erkennen. Durch die verkleinerten Temperaturfaktoren ergibt sich ein zu geringer Abfall der Intensitäten mit dem Streuwinkel, so daß die berechneten Intensitäten in der linken Hälfte des Diffraktogramms zu klein, bei höheren Winkeln dagegen zu groß ausfallen. Abgesehen von den R-Werten reagieren die übrigen Parameter kaum auf die Änderung der Temperaturfaktoren. Auch das Phasenverhältnis ändert sich nicht, da sich die gleichsinnige Beeinflussung der Skalierungsfaktoren gegenseitig aufhebt. Zum Vergleich sind die hier erhaltenen Werte in die Tabelle 31 mit aufgenommen.

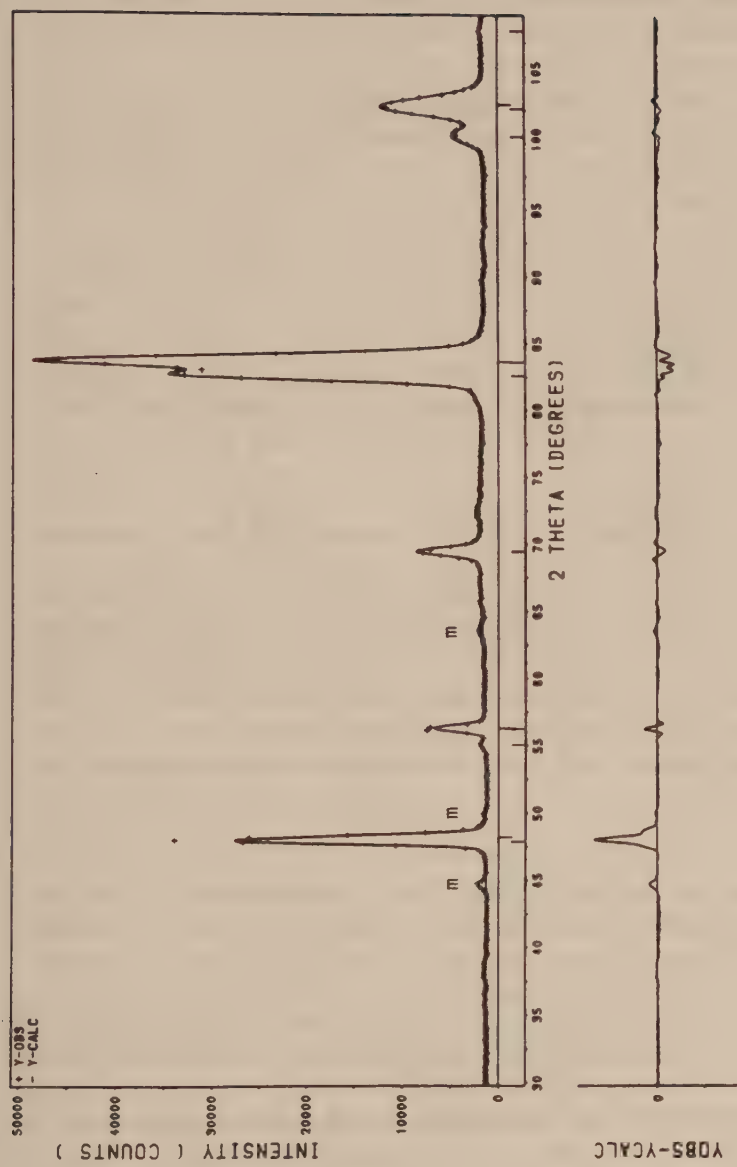


Abb. 72: Pulverprofilanalyse der Neutronenbeugungsaufnahme der Industrieprobe ZN 40 B
 Zweiphasennäherung - kub. und tetrag. Phase; Spuren der monokl. Phase im Untergrund
 Die unbefriedigende Übereinstimmung beruht auf der Verwendung von auf die Werte von
 Vergleichssubstanzen verringerten Temperaturfaktoren

Im einzelnen ergaben sich die folgenden Verschlechterungen der Residualwerte:

	Temperaturfaktoren		
	frei	fest	
B_{Zr}	1.78 (14)	0.23	$\cdot 10^4 \text{ pm}^2$
B_O	2.73 (16)	0.51	$\cdot 10^4 \text{ pm}^2$
B_{Mg}	1.00 -	1.00	$\cdot 10^4 \text{ pm}^2$
Bragg-R-Werte der			
kub. Phase	1.32 %	5.59 %	
tetrag. Phase	1.48 %	5.40 %	
gew. Profil-R-Wert			
	5.76 %	8.90 %	

Da die Strukturen der tetragonalen und kubischen Phase in der Literatur hinreichend beschrieben sind, ist es unwahrscheinlich, daß die großen B-Werte auf eine fehlerhafte kristallografische Beschreibung zurückzuführen sind. Da die Temperaturfaktoren zudem auf künstliche Variationen der Dotierungsgrade kaum reagieren, kann die Ursache auch nicht in fehlerhaften Besetzungszahlen vermutet werden.

Dies alles läßt den Schluß zu, daß die großen Werte der Temperaturfaktoren nicht durch eine Überforderung des Verfeinerungsprogrammes entstanden sind, sondern aus den strukturellen Eigenschaften der Proben resultieren.

Nachdem die Pulverdiffraktogramme bei Raumtemperatur aufgenommen wurden, können diese hohen Werte allerdings nicht auf thermische Schwingungen zurückgeführt werden. Deren Auswirkungen sollten B-Werte in der Größenordnung der Vergleichssubstanzen ergeben. Physikalisch gibt der hier verwendete B-Wert die mittlere quadratische Auslenkung der Streuzentren senkrecht zur jeweiligen

Netzebenenschar an (55). Diese Schwingungen führen zu einer Verteilung der streuenden Masse über einen größeren Raum und dies wiederum bewirkt die abnehmende Streukraft mit zunehmendem Beugungswinkel. Diese Verteilung der streuenden Masse kann aber auch durch eine zeitlich konstante Auslenkung der Streuzentren von der idealen Lage hervorgerufen werden. Variieren die Richtungen der Auslenkung statistisch um die ideale Lage, so läßt sich deren Auswirkung auf eine mit dem Temperaturfaktor identische Formel zurückführen (76). Die Mittelung der Schwingungen über einen Zeitraum und die Mittelung der statistischen, konstanten Auslenkungen über das gesamte Kristallvolumen führen zu analogen Schwächungsfaktoren, die sich zu einem beobachteten 'Temperaturfaktor' addieren. Den Beitrag aus den zeitlich konstanten Auslenkungen nennt man in Analogie den 'statischen Temperaturfaktor'.

Eine exakte Aufspaltung der Beiträge ist nur über Messungen bei verschiedenen Temperaturen möglich. Mit sinkender Temperatur gehen die thermischen Schwingungen zurück, während die statischen Auslenkungen eher eingefroren werden. Die Durchführung temperaturabhängiger Messungen mittels Neutronenbeugung war aufgrund der geringen Meßzeit aber nicht möglich.

Die obigen Betrachtungen sind sowohl für Röntgen- als auch Neutronenbeugung gültig, nur ist im ersten Fall die Verteilung der Elektronendichte, im zweiten Fall die Verteilung der streuenden Masse ausschlaggebend.

Die Berücksichtigung eines statischen Temperaturfaktors kann als plausible Erklärung der beobachteten Effekte betrachtet werden. Durch die Dotierung des Gitters mit Kationen geringerer Wertigkeit und dem dadurch bedingten Auftreten von Anionenleerstellen ergeben sich zwangsläufig Störungen der idealen Kristallstruktur:

- * Verzerrungen durch veränderte Größe und Ladung der Kationen

* Relaxation des Gitters um die erzeugten Sauerstoff-leerstellen

Bilden sich keine zu großen Fehlerkomplexe aus, so daß der statistische Charakter der Auslenkungen erhalten bleibt, so sollten diese Störungen im Gitter eine Zunahme des Temperaturfaktors im obigen Sinn bewirken.

Dafür spricht auch die Tatsache, daß bei der Auswertung der Neutronenbeugungsaufnahmen von undotierten Zirkondioxidproben in Abschnitt 5.1.1.2 eine maximale Übereinstimmung mit Temperaturfaktoren in der Größenordnung der Werte für die Vergleichssubstanzen erhalten wurde. Da aber die Qualität dieser Aufnahmen insgesamt aus verschiedenen Gründen wesentlich geringer als die der Aufnahmen der Industrieproben ist, kann diese Tatsache nicht als Beweis angesehen werden. Eine eindeutige Klärung wäre, wie bereits erwähnt, nur mit temperaturabhängigen Messungen zu erbringen.

7.3.2 Analyse der Reflexform

Bei der Verfeinerung der Pulverprofile mit der Young-Version des Rietveld-Programmes wurde eine geringe Verbesserung der Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Profilen festgestellt, wenn für die Profilfunktion eine Mischung aus Gauß- und Lorentzkurve zugelassen wurde. Dies deutet auf Teilchengrößeneffekte, die nach dem in 6.2.4.1.2 entwickelten Modell zu einem Lorentzanteil bezüglich der Peakform Anlaß geben. Eine diesbezügliche Analyse der Peakform wird in 6.2.4 für die Proben der kinetischen Reihen durchgeführt. Im Vergleich zu den dort festgestellten Effekten sind die hier beobachteten nur gering. Durch die daraus resultierenden, wesentlich kleineren Halbwertsbreiten kann die zur Interpretation nötige Annahme, die Differenz der Peaklagen von überlappenden Reflexen kubischer und tetragonaler Phase sei klein gegen die Halbwertsbreiten, nicht mehr aufrecht erhalten werden. Deshalb kann in diesen Fällen nur mehr eine Analyse des 102-Peaks der tetragonalen Phase durchgeführt werden, da nur bei diesem Reflex keine Überlappung mit Peaks der kubischen Phase erfolgt.

Bei der Untersuchung stellte sich heraus, daß die festgestellten Reflexverbreiterungen aufgrund von Teilchengrößeneffekten in einem Bereich lagen, in dem die Aussagekraft der experimentellen Daten bei der vorhandenen Auflösung an ihre Grenzen kommt. Aus diesem Grund wurde eine einfachere Version des Entfaltungsprogramms verwendet, um der Entstehung von Artefakten vorzubeugen (s.a. Anhang). Es wurde dabei jeweils eine Gauß- sowie eine Lorentz-kurve angepaßt, deren Faltungsprodukt mit der beobachteten Peakform optimal übereinstimmt. Aus dem Gauß-Anteil läßt sich nach Berücksichtigung der Gauß-förmig angenommen Apparatefunktion der Verspannungsanteil, aus dem Lorentz-Anteil der Teilchengrößeneffekt bestimmen. Die Auswertung erfolgte analog Abschnitt 6.2.4.2.

7.3.2.1 Verspannungseffekte

Die Analyse der Reflexform wurde an den vorliegenden Proben mit einer vereinfachten Version des entwickelten Programmes durchgeführt. Aufgrund der verhältnismäßig kleinen Effekte wurde auf eine explizite Faltung mit einer Profilfunktion für das Geräteprofil verzichtet. Damit wurde der Programmablauf vereinfacht und die Fehler bei der numerischen Lösung der Integrationen verringert. Nimmt man für die Profilfunktion eine Gaußkurve mit der folgenden Halbwertsbreitenabhängigkeit

$$B_{\text{Eich}} = 1.087 * \tan^2(\Theta) - 0.643 * \tan(\Theta) + 0.155$$

an, so ergibt sich die Halbwertsbreite des gaußförmigen Verspannungsanteils zu

$$b^2 = B_{\text{obs}}^2 - B_{\text{Eich}}^2$$

Die Wellenlänge der verwendeten Neutronenstrahlung ergab sich aus Eichaufnahmen zu 239.65 pm.

Zur Angabe der Verspannungen wurde analog zu Abschnitt 6.2.4 'e' gewählt, das eine obere Grenze der Verspannung relativ zum Netzebenenabstand darstellt, $e = \Delta d / d_{\text{hkl}}$.

Es gilt

$$e = b' / (4 * \tan(\Theta)) \quad \text{mit } b' \text{ in rad, } b' = b * \pi / 180$$

Tabelle 35: Reflexformanalyse der Neutronenbeugungsaufnahmen der Industrieproben; ermittelte Verspannungsanteile der tetragonalen Phase - 102-Reflex

Probe	Lage ($^{\circ}2\Theta$)	B_{obs} ($^{\circ}2\Theta$)	b ($^{\circ}2\Theta$)	e
ZN 35 A	69.364 (3)	0.615 (17)	0.384	$2.4 * 10^{-3}$
ZN 35 B	69.349 (4)	0.580 (15)	0.326	2.1 "
ZN 40 A	69.441 (6)	0.597 (11)	0.354	2.2 "
ZN 40 B	69.358 (4)	0.631 (7)	0.409	2.6 "
ZN 100 A	69.349 (3)	0.559 (9)	0.287	1.8 "
ZN 100 B	69.276 (3)	0.508 (10)	0.169	1.1 "

Aus der Analyse des 102-Reflexes der tetragonalen Phase ergaben sich die in Tabelle 35 zusammengefaßten Verspannungen. Im Mittel erhält man einen Wert von $2.0 \cdot 10^{-3}$. Bei einem mittleren d-Wert von 210.6 pm ergibt sich eine maximale Verspannung in der Größenordnung von $\Delta d = 0.4$ pm. Dies ist ein relativ geringer Wert. Er deutet auf das Vorliegen von nur geringen Fluktuationen der Konzentration der Dotierungsmittel innerhalb der tetragonalen Bereiche. Die Y^{3+} -Proben zeigen die geringsten Verspannungen, was sinnvoll erscheint, da sich Y^{3+} und Zr^{4+} am ähnlichsten sein sollten. Eine weitergehende Diskussion erscheint aufgrund der kleinen Werte nicht sinnvoll.

7.3.2.2 Teilchengrößeneffekte

Aus den verfeinerten Halbwertsbreiten der Lorentzanteile wurden die Domänengrößen nach der Scherrerformel berechnet - vgl. 6.2.4. Für die Ausdehnung der tetragonalen Domänen ergaben sich aus der Analyse des 102-Reflexes die in der Tabelle 36 aufgelisteten Werte.

Tabelle 36: Reflexformanalyse der Neutronenbeugungsaufnahmen der Industrieproben; ermittelte Domänengrößen (nm) der tetragonalen Phase - 102-Reflex

Probe	Lage ($^{\circ}2\theta$)	b_L ($^{\circ}2\theta$)	L (nm)
ZN 35 A	69.364 (3)	0.177 (28)	94.3
ZN 35 B	69.349 (4)	0.211 (5)	79.1
ZN 40 A	69.441 (6)	0.249 (28)	67.1
ZN 40 B	69.358 (4)	0.193 (21)	86.5
ZN 100 A	69.349 (3)	0.072 (3)	231.9
ZN 100 B	69.276 (3)	0.165 (3)	101.9

Bei der Untersuchung von ähnlichen, ebenfalls von der Feldmühle hergestellten Proben mittels elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurde von Wahlberg et al (77) in einer kubischen Matrix eine Verteilung von tetragonalen Präzipitaten mit ellipsoidaler Gestalt und einer Hauptachsenlänge von ca. $0.1 \mu\text{m} = 100 \text{ nm}$ gefunden. Dies steht in hervorragender Übereinstimmung mit den aus der Reflexverbreiterung abgeleiteten Domänengrößen und deutet daraufhin, daß hier Domänengröße und Teilchengröße nahezu gleich sein sollten.

Eine weitergehende Diskussion ist nicht möglich, da für die Analyse nur der Reflex 102 zur Verfügung stand. Die Domänengröße nach der Scherrerformel bezieht sich auf die Dicke senkrecht zur Netzebenenschar. Deshalb kann von einem einzigen Reflex bei einem tetragonalen Gitter nicht auf die Elementarachsen zurückgerechnet werden. Die Übereinstimmung zeigt aber, daß mit dem entwickelten Entfaltungsprogramm auch geringe Teilchengrößeneffekte noch mit hoher Zuverlässigkeit analysiert werden können.

8 **Anhang**

Der Anhang gliedert sich in die folgenden Teile:

- A) Daten zum experimentellen Teil (4.1.1)
- B) Nähere Erläuterung der verwendeten Funktionen und Programme
 - 1) Programm zur Bestimmung der Wellenlänge und Nullpunktverschiebung
 - 2) Erläuterung der verwendeten Profilfunktionen
 - 3) Programm für die Reflexformanalyse
 - 4) Programm zur Berechnung der Phasenverhältnisse kubisch/tetragonal aus den Peakflächen der überlagerten Reflexe
 - 5) Programm zur Verdeutlichung der verfälschenden Absorptionseffekte bei Verwendung von Röntgenstrahlung

- C) Listings der unter B) beschriebenen Programme - FTN 5
Für das Programm B)3 werden nur die selbst verfaßten Subroutinen, nicht aber der Verfeinerungsanteil angegeben.

Dieser Teil des Anhangs ist nicht zum Druck bestimmt, sondern am Lehrstuhl von Prof. Dr. Dr. hc. A. Weiss hinterlegt.

A) Daten zum experimentellen Teil (4.1.1) Erläuterungen siehe nächste Seite

verw. im Abschnitt	Dot. gef. (Mol-% CaO)	Dot. vorg. (Mol-% CaO)	ZrOCl ₂ *8H ₂ O (g)		CaCl ₂ *2H ₂ O (g)		Lösung (ml)	Base (g)		Lösung (ml)
			(g)	(mmol)	(g)	(mmol)		(g)	(mmol)	
5.1.1.2	0.0	0.0	50.0	155.16	0.0	0.0	50.0	13.5	340.0	50.0
6.0	1.9	2.0	64.74	200.90	0.6049	4.11	75.0	20.0	500.0	100.0
5.2.1.2	3.8	4.0	128.33	398.23	2.435	16.56	150.0	40.0	1000.0	200.0
5.2.1.2	3.9	4.0	128.32	398.20	2.437	16.57	170.0	40.0	1000.0	200.0
6.0	(4.8)	5.0	63.98	198.54	1.5378	10.46	75.0	20.0	500.0	100.0
6.0	(7.7)	8.0	125.78	390.32	4.9901	33.94	150.0	40.0	1000.0	200.0
6.0	9.4	10.0	62.36	193.51	3.1630	21.51	75.0	20.0	500.0	100.0
6.0	14.5	15.0	60.53	187.84	4.8773	33.17	75.0	20.0	500.0	100.0
6.0	(19.2)	20.0	58.78	182.40	6.7084	45.63	75.0	20.0	500.0	100.0
5.1.1.2	0.0	0.0	50.0	155.16	0.0	0.0	50.0	16.2	287.0	50.0
6.0	1.8	2.0	64.74	200.90	0.6056	4.12	75.0	23.8	425.0	100.0
6.0	(3.2)	5.0	63.98	198.54	1.5375	10.46	75.0	23.8	425.0	100.0
6.0	(5.1)	8.0	125.78	390.32	4.9938	33.97	150.0	47.6	848.0	200.0
6.0	6.6	10.0	62.36	193.51	3.1628	21.51	75.0	23.8	425.0	100.0
6.0	10.2	15.0	60.54	187.87	4.8747	33.16	75.0	23.8	425.0	100.0
6.0	(12.8)	20.0	58.78	182.40	6.7063	45.61	75.0	23.8	425.0	100.0

Erläuterungen zur Tabelle A)

Bei der ersten (oberen) Fällungsreihe wurde zur Fällung NaOH als Base verwendet, bei der zweiten (unteren) Reihe KOH.

In der ersten Spalte ist der Abschnitt vermerkt, in dem das Präparat zum ersten Mal beschrieben wird.

Dot_{gef.} gibt die über die Analysen ermittelten Calciumkonzentrationen an; die Werte in Klammern sind über Interpolation mittels der in Abschnitt 4.3 aufgestellten Ausgleichsgeraden berechnet.

Dot_{vorg.} entspricht der theoretischen Dotierung, die sich aus dem eingesetzten Molverhältnis ergibt.

zur Herstellung der undotierten Zirkondioxidproben:

Die Fällung der 'verdünnten' Reihe erfolgte in 0.36 molarer Lauge. Die Fällung der 'konzentrierten' Reihe erfolgte in 4.5 molarer Lauge. Der genaue Gehalt an Lauge der verwendeten Reagenzien wurde durch Titration bestimmt:

LiOH * H ₂ O	98.9 %
NaOH	97.8 %
KOH	85.7 %
RbOH - Lösung	53.5 %
CsOH * H ₂ O	99.0 %
Me ₄ NOH * 5H ₂ O	98.8 %

Zur Fällung von 13.00 g ZrOCl₂*8H₂O (40.34 mmol) in 20 ml 0.1n HCl wurden jeweils 20 ml der 4.5molaren Lauge, bzw. 250 ml der 0.36molaren Lauge vorgelegt.

B)1 Programm zur Bestimmung der Wellenlänge und Nullpunktverschiebung

Aufgrund der Bauart der Neutronenbeugungs-Pulverdiffraktometer muß im allgemeinen nicht nur die Wellenlänge, sondern auch die genaue Position des Detektors mittels Eichaufnahmen ermittelt werden. Das im folgenden skizzierte Programm ist den Unterlagen zum Experiment am Hahn-Meitner-Institut in Berlin entnommen.

Bestimmung von λ und 2ϵ in 2θ aus N Reflexen einer Eichsubstanz:

Nach der Bragg'schen Gleichung gilt: $d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin(\theta)}$ bzw. $\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta)$

Daraus ergibt sich die folgende Fehlerquadratsumme:

$$FQS = \sum_{i=1}^N (\lambda - 2 \cdot d_i \cdot \sin(\theta_i + \epsilon))^2 \Rightarrow \text{Minimum}$$

Dies wird nach den Regeln der Differentialrechnung erfüllt, wenn die partiellen Ableitungen der Fehlerquadratsumme nach den beiden Variablen λ und ϵ Null ergeben:

$$\frac{\partial FQS}{\partial \lambda} = 0.0 \qquad \frac{\partial FQS}{\partial \epsilon} = 0.0$$

Mit den folgenden Substitutionen

$$\begin{aligned} S_1 &= \int d \cdot \sin(\theta) \\ S_2 &= \int d \cdot \cos(\theta) \\ S_3 &= \int d^2 \cdot \sin^2(\theta) \\ S_4 &= \int d^2 \cdot \cos^2(\theta) \\ S_5 &= \int d^2 \cdot \sin(\theta) \cdot \cos(\theta) \end{aligned}$$

und der Einführung der Hilfsgröße 'P'

$$P = \frac{S_2^2 - S_1^2 + N \cdot (S_3 - S_4)}{S_1 \cdot S_2 - N \cdot S_5}$$

ergibt sich nach längerer Umformung, auf deren Angabe hier verzichtet wird, das folgende Ergebnis:

$$\tan(\epsilon) = \frac{P \pm \sqrt{P^2 + 4}}{2}$$

bzw.

$$\epsilon = \arctan\left(\frac{P \pm \sqrt{P^2 + 4}}{2}\right)$$

Die Wahl des korrekten Vorzeichens in der Lösung der quadratischen Gleichung muß gegebenenfalls überprüft werden.

Die Wellenlänge ergibt sich dann zu:

$$\lambda = \frac{2}{N} * (S_1 * \cos(\epsilon) + S_2 * \sin(\epsilon))$$

Um die Zuverlässigkeit des Ergebnisses besser abschätzen zu können, werden im Laufe des Programmes nach der Berechnung der Variablen λ und ϵ mit deren Werten sowie den vorgegebenen d-Werten der Eichsubstanz die theoretischen Reflexlagen berechnet und mit den gemessenen Werten verglichen.

B)2 Erläuterung der verwendeten Profilkfunktionen

Bei allen Verfahren zur Auswertung von Pulverdiffraktogrammen, die nicht auf die Ermittlung der integralen Intensitäten - Peakflächen - zurückgreifen, ist es notwendig, die beobachtete Reflexform im Zuge der Berechnung des theoretischen Profils durch Profilkfunktionen anzunähern. Für die beiden wichtigsten Funktionen, Gauß- und Lorentzkurve, sollen im folgenden die mathematischen Darstellungen in der Form angegeben werden, wie sie in den Peakfit- und Faltungsprozeden Anwendung fanden.

Gaußkurve:

allgemeine Form: $y = y_{\max} * \exp(-a^2 * x^2)$

Für die hier vorliegenden Anwendungen ist es günstiger, auf eine normierte Gaußkurve überzugehen. Diese ist dadurch gekennzeichnet, daß ihr Integral für $-\infty < x < +\infty$ den Wert Eins ergibt.

Laut (1) ergibt
$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-a^2 * x^2) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{a}$$

Damit das gesamte Integral über die Gaußkurve den Wert Eins ergibt, muß also $y_{\max}$ entsprechend dem Kehrwert des obigen Ergebnisses gewählt werden. Damit ergibt sich für die normierte Gaußkurve der folgende Ausdruck:

$$y_{\max} = \frac{a}{\sqrt{\pi}}$$

normierte Gaußkurve $y = a / \sqrt{\pi} * \exp(-a^2 * x^2)$

$y_{\max}$ stellt hierbei die maximale Höhe der Kurve, für $x=0$, dar. Um den Zusammenhang mit den üblichen Variablen herzustellen, soll 'a' nun durch die Halbwertsbreite 'B' ausgedrückt werden. Da die Gaußkurve um den Ursprung zentriert ist, ergeben sich die links- bzw. rechtsseitigen x-Werte zu $x_B = \pm B/2$.

Für $x=x_B$ gilt $y=y_{\max}/2$

und damit

$$y_{\max}/2 = y_{\max} * \exp(-a^2 * (B/2)^2)$$

$$1/2 = \exp(-a^2 * (B/2)^2)$$

$$-\ln(2) = -a^2 * B^2/4$$

$$a^2 = \frac{4 * \ln(2)}{B^2}$$

Daraus ergibt sich für
die Gaußkurve:

$$y = \frac{2}{B} * \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} * \exp(-4 * \ln(2) / B^2 * x^2)$$

Zum Abschluß soll noch für eine allgemeine Gaußkurve der Zusammenhang zwischen Halbwertsbreite und integraler Breite gezeigt werden:

Fläche der allg. Gaußkurve

$$F = y_{\max} * \frac{B}{2} * \sqrt{\frac{\pi}{\ln(2)}}$$

Die integrale Halbwertsbreite

B_i ergibt sich aus

$$B_i = F / y_{\max}$$

$$B_i = y_{\max} * \frac{B}{2} * \sqrt{\frac{\pi}{\ln(2)}} / y_{\max}$$

$$B_i = B * 1.0645$$

Im Fall der Gaußkurve unterscheiden sich Werte für die integrale Breite und die Halbwertsbreite also nur sehr wenig.

Im folgenden wird nun eine analoge Betrachtung der Lorentzkurve durchgeführt:

allgemeine Form

$$y = y_{\max} * \frac{1.0}{1.0 + a^2 * x^2}$$

Zur Bildung der normierten Funktion wird zuerst das Integral der gebrochen rationalen Funktion benötigt.

Nach Substitution $a^2 = 1/b^2$
erhält man nach (1)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{b^2}{b^2 + x^2} dx = b * \pi$$

Um die normierte Funktion zu erhalten, muß $y_{\max}$ wieder den Kehrwert des Integrals annehmen:

$$y_{\max} = \frac{1}{b * \pi}$$

bzw.

$$y_{\max} = \frac{a}{\pi}$$

damit ergibt sich die
normierte Lorentzkurve

$$y = \frac{a}{\pi} * \frac{1}{1 + a^2 * x^2}$$

Das oben bereits definierte 'b' entspricht wieder den x-Werten der Kurvenpunkte mit $y = y_{\max} / 2$ - Zentrierung der Kurve um den Ursprung - und so ergibt sich der Zusammenhang mit der Halbwertsbreite 'B'

$$x_B = \pm b = \pm B/2$$

und somit für die
normierte Lorentzkurve

$$y = \frac{2}{B * \pi} * \frac{1}{1.0 + 4 * x^2 / B^2}$$

Für die integrale Breite der allgemeinen Lorentzkurve ergibt sich der folgende Zusammenhang:

$$B_i = F / y_{\max}$$

$$F = y_{\max} * B/2 * \pi$$

$$B_i = y_{\max} * B/2 * \pi / y_{\max}$$

$$B_i = B * 1.5708$$

Im Fall der Lorentzkurve ergibt sich also ein deutlicher Unterschied zwischen Halbwertsbreite und integraler Breite.

Zum Abschluß soll noch auf den Begriff der 'Pseudo-Voigt'-Funktion eingegangen werden. In vielen Fällen läßt sich die beobachtete Reflexform durch eine Gaußkurve sehr gut annähern. Dies läßt sich auch aus statistischen Betrachtungen begründen. Treten aber z.B. Teilchengrößeneffekte auf, so führen diese zu einem Lorentzanteil in der Peakform. Damit ergibt sich bei Verwendung einer Gaußkurve zur Berechnung des theoretischen Profils zwangsläufig eine schlechte Übereinstimmung. Physikalisch korrekt wäre die Bildung einer neuen theoretischen Profilfunktion durch Faltung einer Gauß- und einer Lorentzkurve. Dies ist aber von der Berechnung her sehr aufwendig und außerdem unnötig, wenn die Halbwertsbreiten nicht im Bezug auf Verbreiterungseffekte untersucht werden. Um lediglich eine optimale Übereinstimmung mit der beobachteten Peakform zu erhalten, genügt es vollauf, eine neue Funktion durch 'Mischen' der Gauß- und Lorentzkurve zu definieren. Ein Faktor, der von Null bis Eins läuft, bestimmt dabei das Mischungsverhältnis und kann bei der Verfeinerung mit freigegeben werden. Im Unterschied zur Verknüpfung durch Faltung - Voigt-Funktion - wird diese Mischung als Pseudo-Voigt-Funktion bezeichnet.

$$\text{Voigt-Funktion} \quad y = \int_{-\infty}^{\infty} \text{Gauß}(x-u) * \text{Lorentz}(u) du$$

$$\text{Pseudo-Voigt-Funktion} \quad y = f * \text{Gauß}(x) + (1-f) * \text{Lorentz}(x)$$

f: Mischungsverhältnis

- (1) I.N. Bronstein, K.A. Semendjajew
"Taschenbuch der Mathematik" (Verlag Harri Deutsch,
Thun und Frankfurt/Main 1987)

B)3 Programm zur Reflexformanalyse

Das in Abschnitt 6.2.4.1.2 bereits skizzierte Programm soll hier etwas genauer erläutert werden. Dieser Abschnitt stellt aber keine umfassende Programmbeschreibung dar.

Der logische Aufbau des Programmes beruht auf den folgenden Voraussetzungen:

- 1) Das Geräteprofil wird über eine Profilfunktion, mit einem analytischen Ausdruck für den Verlauf der Halbwertsbreite, angenähert.
- 2) Das theoretische Substanzprofil setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen:
 - a) Teilchengrößeneffekte führen zu einer Lorentzkurve
 - b) Spannungsanteile führen zu einer GaußkurveDie Faltung dieser beiden Kurven ergibt das theoretische Substanzprofil.
- 3) Die Faltung des theoretischen Substanzprofils mit dem oben definierten Geräteprofil ergibt die beobachtete Reflexform.
- 4) Durch Summation über alle jeweils beitragenden Reflexe und Addition eines als linear angenäherten Untergrundes wird das beobachtete Linienprofil der Pulveraufnahme berechnet.
- 5) Mit Hilfe einer Verfeinerungsprozedur werden über einen Vergleich des berechneten Linienprofils mit dem gemessenen Verlauf die Parameter der das Substanzprofil erzeugenden Gauß- und Lorentzkurven im Bezug auf eine maximale Übereinstimmung optimiert.
- 6) Aus den verfeinerten Halbwertsbreiten der Gauß- und Lorentzkurven des Substanzprofils können dann die Domänengrößen und Verspannungen berechnet werden.

Durch diese Vorgehensweise entfällt die meist mühsame Reduktion der Meßdaten auf das Substanzprofil. Die gewünschten Halbwertsbreiten des Substanzprofils werden in einem Schritt, ausgehend von den Meßdaten, erhalten.

Die Ermittlung der Profilkfunktion des Geräteprofils erfolgt über Eichaufnahmen mit ideal kristallinen Substanzen und die anschließende Anpassung von geeigneten Funktionen auf die gemessenen Reflexe. Im Fall der Neutronenbeugung ergibt sich hier bei Pulverdiffraktometern eine Gaußkurve. Im Fall von Röntgenbeugung können die Profilkfunktionen komplizierter und unsymmetrisch sein.

Aufgrund der langen Rechenzeiten empfiehlt es sich, nur jeweils einen kleineren Ausschnitt des gesamten, gemessenen Pulverprofils zu verfeinern. Ansonsten würde die stark ansteigende Rechenzeit, sowie u.U. das Aufsummieren von Rundungsfehlern, eine sinnvolle Durchführung in Frage stellen.

Zur Faltung

Die Verknüpfung zweier Funktionen durch Bildung ihres Faltungsproduktes entspricht der folgenden Integration:

$$y(x) = \widehat{G(x) L(x)} = \int_{-\infty}^{+\infty} G(x - u) * L(u) du$$

Die auftretenden Integrationen werden im Programm durch numerische Berechnung ausgewertet. Im vorliegenden Fall liegen alle beteiligten Funktionen in Form eines analytischen Ausdruckes vor. Deshalb ist die Wahl der Stützpunkte bei der numerischen Integration nicht an die Counterintervalle gebunden, sondern frei wählbar. Dadurch konnten die Quadraturformeln nach Gauß (1) verwendet werden (drei Stützpunkte pro Intervall), die bei einer vorgegebenen Anzahl von Stützstellen die höchsten Genauigkeiten ergeben. Die Wahl der Integrationsintervalle hängt von den Halbwertsbreiten der beteiligten Funktionen ab. Zu kleine Intervalle führen aber kaum zu einer Verbesserung der Genauigkeit, sondern aufgrund der zweifachen Faltung nur zu unverträglich langen Rechenzeiten.

Um die Rechenzeit einschränken zu können, wurden die Berechnungen auf die Bereiche beschränkt, in welchen die im Integranden enthaltenen Funktionen endliche Beiträge ergeben. Diese

(1) H.R. Schwarz; "Numerische Mathematik"
(B.G. Teubner Stuttgart 1986)

Bereiche wurden über die Lage der Reflexe, des jeweiligen Θ -Wertes sowie die vorläufigen Halbwertsbreiten für die Gauß- und Lorentzkurve (Startwerte, bzw. Ergebnisse des vorherigen Verfeinerungszyklus) abgeschätzt. Die Beiträge der Bereiche, die mehr als 'n' Halbwertsbreiten vom Schwerpunkt der jeweiligen Funktion entfernt waren ($n = 4$ bis 7), wurden gleich Null gesetzt und damit in der Summation vernachlässigt.

Vereinfachte Berechnung

Für den Fall, daß das festgestellte Geräteprofil identisch mit einer Gaußfunktion ist, genügt prinzipiell ein einfacherer Ansatz. Dieser wurde bei den Industrieproben verwendet, da diese nur geringe Verbreiterungseffekte zeigten und damit das Entstehen von Artefakten in der aufwendigen Version zu befürchten war.

In der einfacheren Version wird auf die nochmalige Faltung des Substanzprofils mit der Gerätefunktion verzichtet. Die Faltung einer Gaußkurve mit dem Gaußanteil des Substanzprofils ergäbe lediglich eine neue Gaußkurve. Deshalb genügt in diesem Fall die Anpassung des Faltungsproduktes einer Gauß- und einer Lorentzkurve - was in der aufwendigen Version das Substanzprofil ergibt. Aus der Lorentzkurve kann dann unverändert unmittelbar die Domänengröße bestimmt werden. In der Gaußkurve sind nun aber das Geräteprofil und der Verspannungsanteil enthalten. Da dies beide Gaußkurven sind und die Halbwertsbreitenfunktion für das Geräteprofil (Eichmessungen) bekannt ist, kann die Halbwertsbreite des Verspannungsanteils aber eindeutig berechnet werden.

$$b_{\text{Verspannung}}^2 = b_{\text{verfeinert}}^2 - b_{\text{Eichmessung}}^2$$

Damit wird die Berechnung wesentlich einfacher, ohne eine Beeinträchtigung der Aussagekraft der Ergebnisse. Im Fall der kinetischen Reihen wurden zur Kontrolle beide Versionen durchgerechnet. Dabei ergaben sich innerhalb der anzunehmenden Fehlergrenzen identische Ergebnisse.

Verfeinerungsprozedur

Die Verfeinerung der Parameter erfolgte mit einer übernommenen Routine. Dieses Verfeinerungsprogramm 'Spiral' arbeitet nach einem modifizierten Gradientenverfahren. Die zu verfeinernde Funktion wird als Subroutine eingebunden. Alle benötigten Ableitungen werden numerisch berechnet. Da hierzu eine Vielzahl von Aufrufen der zu verfeinernden Funktion nötig sind, muß unbedingt darauf geachtet werden, daß die darin enthaltenen Faltungen in einer sinnvollen Art und Weise angenähert werden. Der zugrunde liegende Verfeinerungsalgorithmus erwies sich im Hinblick auf das vorliegende Verfeinerungsproblem als sehr effizient.

Zur Beschleunigung der Verfeinerung sollten möglichst gute Startwerte zur Verfügung stehen. Diese wurden hier durch das Anpassen einer Pseudo-Voigt-Funktion (siehe Anhang B)2) ermittelt. Diese wurde anstelle des Faltungsalgorithmus in das Verfeinerungsprogramm eingebunden. Damit konnten, mit groben Schätzungen als Startwerten, die genauen Lagen und Flächen der Peaks, sowie die Parameter für den linear angenommenen Untergrund im allgemeinen in einem Verfeinerungslauf erhalten werden.

Vorteile des Programms

Als Vorteile des hier entwickelten Programms zur Analyse der Reflexform bleiben abschließend zu erwähnen:

- 1) Verwendung beliebiger Geräteprofile ist möglich, solange sie durch eine Funktion dargestellt werden können
- 2) Es ist keine aufwendige Entfaltung des gemessenen Linienprofils notwendig
- 3) Teichen- und Spannungseffekte können aus einem einzigen Reflex ermittelt werden
- 4) Die Analyse ist auch bei - nicht zu starker - Überlappung benachbarter Peaks möglich

B)4 Programm zur Berechnung der Phasenverhältnisse kubisch/tetragonal aus den Peakflächen der überlagerten Reflexe

Aufgrund der sehr ähnlichen Reflexlagen sowie der verbreiterten Reflexe ist in den in der vorliegenden Arbeit behandelten Gemischen aus kubischer und tetragonaler Phase keine Separierung in die einzelnen Peaks möglich. Um das vorliegende Phasenverhältnis trotzdem abschätzen zu können, wurde der folgende Lösungsweg entwickelt. Hier wird auf eine Aufspaltung der Peaks verzichtet. Stattdessen wird eine Anzahl von beobachteten Reflexen möglichst gut durch die Mischung der theoretisch berechneten Reflexintensitäten der jeweils zugrunde liegenden kubischen und tetragonalen Peaks angenähert. Aus dem Mischungsverhältnis kann dann das Phasenverhältnis berechnet werden.

Wie allgemein üblich, wird die Lösung dieses Problems wieder über die Minimierung der Fehlerquadratsumme (FQS) erreicht. Diese ergibt sich zu:

$$FQS = \sum_{i=1}^N (I_i - f * (x * K_i + (1 - x) * T_i))^2$$

I_i beobachtete Intensität des i'ten Peaks

K_i theoret. Intensität des am i'ten Peak beteiligten Reflexes der kubischen Phase

T_i theoret. Intensität des am i'ten Peak beteiligten Reflexes der tetragonalen Phase

f Skalierungsfaktor

x Anzahl der Elementarzellen mit kubischer Symmetrie

$1-x$ Anzahl der Elementarzellen mit tetrag. Symmetrie

Das Mischungsverhältnis x wird besonders anschaulich, wenn man die Reflexintensitäten auf gleiche Volumina bezieht, also die tetragonale Elementarzelle verdoppelt. Dies wird in guter Näherung dadurch erreicht, daß die Intensitäten, die mit der korrekten Aufstellung in der Raumgruppe $P 4_2/nmc$ berechnet wurden, vervierfacht werden. Dann erübrigt sich eine weitere Umrechnung der 'x'-Werte

vom Elementarzellenverhältnis auf die Volumenanteile, die sich dann direkt ergeben. Diese sind außerdem nahezu gleich dem Molverhältnis.

Die gemessene Intensität wird also durch die folgende Funktion angenähert:

$$\Phi_i = f * x * K_i + f * (1-x) * T_i$$

$$\Phi_i = f * x * (K_i - T_i) + f * T_i$$

mit

$$A_i = K_i - T_i$$

$$B_i = T_i$$

$$c_1 = x * f$$

$$c_2 = f$$

erhält man für N beobachtete Peaks ein Gleichungssystem aus N Gleichungen:

$$\Phi_i = c_1 * A_i + c_2 * B_i$$

Die Minimierung der Fehlerquadratsumme führt nach Gauss dann auf das folgende Gleichungssystem (1):

$$\begin{pmatrix} \sum w_i * A_i^2 & \sum w_i * A_i * B_i \\ \sum w_i * A_i * B_i & \sum w_i * B_i^2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum w_i * I_i * A_i \\ \sum w_i * I_i * B_i \end{pmatrix}$$

Die Summation läuft immer von $i=1$ bis $i=N$. Weiterhin wurden noch die Gewichtungsfaktoren w_i eingeführt. Aus statistischen Betrachtungen ergibt sich für diese das Reziproke des Quadrats der Standardabweichung - der Varianz - der Meßpunkte. In diesem Fall ergibt sich die Standardabweichung als Wurzel aus der Zählrate und damit entsprechen die Gewichtungsfaktoren den reziproken Intensitäten:

$$w_i = \frac{1}{\sigma^2} = \frac{1}{I_i}$$

Damit ergibt sich

$$c_1 * \sum w_i * A_i^2 + c_2 * \sum w_i * A_i * B_i = \sum I_i * A_i$$

$$c_1 * \sum w_i * A_i * B_i + c_2 * \sum w_i * B_i^2 = \sum I_i * B_i$$

daraus läßt sich nach c_1 und c_2 auflösen:

$$c_2 = \frac{\sum w_i * I_i * B_i * \sum w_i * A_i^2 - \sum w_i * I_i * A_i * \sum w_i * A_i * B_i}{\sum w_i * A_i^2 * \sum w_i * B_i^2 - \sum w_i * A_i * B_i * \sum w_i * A_i * B_i}$$

$$c_1 = \frac{\sum I_i * A_i - c_2 * \sum w_i * A_i * B_i}{\sum w_i * A_i^2}$$

Aus den damit berechneten Koeffizienten lassen sich die ursprünglichen Variablen sofort ermitteln:

$$f = c_2$$

$$x = c_1 / c_2$$

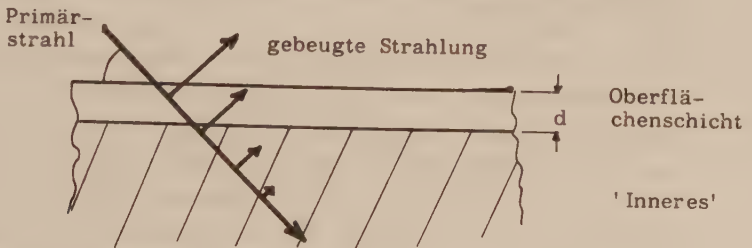
Die zur Berechnung verwendeten theoretischen Intensitäten sind im Programm-Listing mit aufgeführt.

- (1) G. Engeln-Müllges, F. Reutter
 "Formelsammlung zur Numerischen Mathematik mit Standard-Fortran-Programmen" (BI - Wissenschaftsverlag 1984)

B)5 Programm zur Verdeutlichung der verfälschenden Absorptionseffekte bei Verwendung von Röntgenstrahlung

Durch das hohe Absorptionsvermögen des Zirkons für Röntgenstrahlung ergibt sich für Röntgenstrahlung nur eine relativ geringe Eindringtiefe. Eine Untersuchung der Phasenzusammensetzung von Zirkondioxidproben - gepreßte Tabletten, kompakte Formkörper - spiegelt daher nur die Verhältnisse an der Oberfläche der Proben wieder. Andererseits ist bekannt, daß durch mechanische Einwirkung auf Zirkondioxidproben, die metastabile Phasen enthalten, deren Umwandlung ausgelöst werden kann. Die Oberflächen sind diesen Beanspruchungen bei den Prozessen der Formgebung usw. besonders ausgesetzt, so daß hier fast immer vom Vorliegen einer mehr oder weniger dicken Oberflächenschicht mit veränderter Phasenzusammensetzung ausgegangen werden muß.

Mit dem folgenden Modell soll versucht werden, den Einfluß dieser Oberflächenschicht auf die ermittelte Phasenzusammensetzung abzuschätzen. Dabei wird angenommen, daß sich auf der Probe mit einer vorgegebenen Phasenzusammensetzung eine Oberflächenschicht der Dicke 'd' mit veränderter Zusammensetzung befindet.



Die Größen, die sich auf die Oberflächenschicht beziehen, werden im folgenden mit dem Index 'o' gekennzeichnet, die anderen mit dem Index 'i'.

Der gemittelte lineare Absorptionskoeffizient der beiden Bereiche wird durch den folgenden Ausdruck angegeben:

$$\bar{\mu}_i = \frac{\sum f_k^i * \mu_k^*}{\sum f_k^i / \rho_k} \quad \text{bzw.} \quad \bar{\mu}_0 = \frac{\sum f_k^0 * \mu_k^*}{\sum f_k^0 / \rho_k}$$

f_k Gewichtsanteil der Komponente 'k'

μ_k^* Massenabsorptionskoeffizient der Komponente 'k'

Weiterhin soll gelten:

$2\theta_k$ Reflexwinkel der Komponente 'k'

d Dicke der Oberflächenschicht

Damit ergibt sich aus geometrischen Überlegungen der Weg der Strahlen in der Oberflächenschicht zu

$$x_G = \frac{d}{\sin(\theta_k)}$$

Aus Symmetriegründen sind außerdem der Weg des Primärstrahls und der Weg des gebeugten Strahls gleich lang. Daher ergibt sich das Gesamtergebnis aus der Betrachtung für eine Richtung einfach durch die Berücksichtigung eines Faktors '2' im Exponenten des Lambert-Beer'schen Gesetzes.

Aus der Oberflächenschicht erhaltene Intensität für den Reflex der k'ten Komponente:

$$I_k^0 = SK_k^0 * \int_0^{d/\sin(\theta_k)} \exp(-\bar{\mu}_0 * u * 2.0) du$$

$$I_k^0 = \frac{SK_k^0}{2.0 * \bar{\mu}_0} * (1 - \exp(-\bar{\mu}_0 * 2.0 * d / \sin(\theta_k)))$$

Aus dem Inneren erhaltene Intensität für den Reflex der k'ten Komponente:

$$I_k^i = SK_k^i * \exp(-\bar{\mu}_0 * 2.0 * d / \sin(\Theta_k)) * \int_0^{+\infty} \exp(-\bar{\mu}_i * 2.0 * u) du$$

$$I_k^i = \frac{SK_k^i}{2.0 * \bar{\mu}_i} * \exp(-\bar{\mu}_0 * 2.0 * d / \sin(\Theta_k))$$

Dabei gibt SK_k die theoretische Intensität des Reflexes der k'ten Komponente multipliziert mit ihrem Volumenanteil in dem jeweiligen Bereich an:

$$SK_k^i = C_k * v_k^i \quad SK_k^0 = C_k * v_k^0$$

$$C_k = |F_k|^2 * LPG * M$$

Die theoretischen Intensitäten wurden mit dem Programm 'LAZY-PULVERX' berechnet. Die theoretische Intensität des Primärstrahls wird gleich Eins gesetzt und damit nicht berücksichtigt.

Im Programm wurde im einzelnen folgendermaßen vorgegangen: Die Phasenzusammensetzungen der Oberflächenschicht und des Inneren und die maximale Dicke der Schicht werden vorgegeben (außerdem noch die Dichten der auftretenden Phasen sowie die theoretischen Intensitäten der Reflexe). Nach der Berechnung der mittleren linearen Schwächungskoeffizienten kann mit Hilfe der obigen Formeln die gestreute Intensität aus der Summe der Anteile der Oberflächenschicht sowie des Inneren berechnet werden. Aus diesen Intensitäten wird dann mittels der theoretischen Intensitäten die fiktive Phasenzusammensetzung der gesamten Probe in Vol-% berechnet. Diese Berechnung erfolgt, beginnend bei $d = 0$, für eine Reihe von schrittweise ansteigenden Werten, bis zur festgelegten Obergrenze. Die ermittelten fiktiven Phasenzusammensetzungen werden dabei sowohl aufgelistet als auch grafisch dargestellt. Dabei sind deutlich die beiden Grenzfälle zu erkennen. Für $d = 0$ - keine Oberflächenschicht - ergibt sich selbstverständlich die Zusammensetzung des Inneren. Ab einer gewissen Dicke nähert sich die fiktive Zusammensetzung aufgrund der geringen Eindringtiefe der Zusammensetzung der Oberfläche. Dazwischen ergeben sich Zusammensetzungen, die in der Probe nirgends vorliegen.

9 Literaturverzeichnis

- 1) H. Reh; *Keram. Z.* **38**(3) 128-129 (1986)
- 2) C. Garvie, R.H. Hanninck, R.T. Pascoe; *Nature* **258** 703-704 (1975)
- 3) H. Grewe; *Keram. Z.* **37**(2) 80-82 (1985)
- 4) J. Kriesemann; *Keram. Z.* **39**(1) 31-34 (1987)
- 5) W. Dworak, D. Fingerle; *J. Brit. Ceram. Soc.* **86**(6) 170-178 (1987)
- 6) A.H. Heuer, A.G. Evans & guest edit.; *J. Am. Ceram. Soc.* **69**(3) (1986)
- 7) A.H. Heuer, A.G. Evans & guest edit.; *J. Am. Ceram. Soc.* **69**(7) (1986)
- 8) A.V. Virkar, R.L.K. Matsumoto; *J. Am. Ceram. Soc.* **69**(10) C224 - C226 (1986)
- 9) H.K. Schmid; *J. Am. Ceram. Soc.* **70**(5) 367-376 (1987)
- 10) Unterlagen zum Experiment 'D1B' am Institut 'Laue-Langevin' in Grenoble
- 11) H.P. Klug, L.E. Alexander "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials" (John Wiley and Sons New York, 1974)
- 12) J.D. McCullough, K.N. Trueblood; *Acta. Cryst.* **12** 507 (1959)
- 13) D.K. Smith, H.W. Newkirk; *Acta. Cryst.* **18** 983 (1965)
- 14) R.E. Hann, P.R. Switch, J.L. Pentecost; *J. Am. Ceram. Soc.* **68**(10) C285 - C286 (1985)
- 15) A.G. Evans et al; *Acta. Metall.* **29**(2) 447 (1980)
- 16) R.N. Patil, E.C. Subbarao; *Acta. Cryst.* **A26** 535 (1970)
- 17) E.C. Subbarao, H.S. Maiti, K.K. Srivastava; *Phys. Status solidi (a)* **21**(9) (1974)
- 18) G. Teufer; *Acta. Cryst.* **15** 1187 (1962)
- 19) M. Morinaga, H. Adachi, M. Tsukuda; *Solid State Ionics* **3,4** 131 (1981)
- 20) R.C. Garvie; *J. Phys. Chem.* **69**(4) 1238-43 (1965)
- 21) R.C. Garvie, M.F. Goss; *J. Mater. Sci.* **21** 1253-57 (1986)
- 22) D. Michel, L. Mazerolles, M. Perez Y Jorba; *J. Mater. Sci.* **18** 2618-28 (1983)
- 23) R.Ruh, H.J. Garrett; *J. Am. Ceram. Soc.* **50** 257 (1967)

- 24) E.G. Rauh, S.P. Garg; J. Am. Ceram. Soc. **63**(3-4) 239 (1980)
- 25) R. Suyama, T. Ashida, S. Kume; J. Am. Ceram. Soc. **68**(12) C314 - C315 (1985)
- 26) J.A.H. Da Jornada, G.J. Piermarini, S. Block; J. Am. Ceram. Soc. **70**(9) 628-30 (1987)
- 27) S. Block, J.A.H. Da Jornada, G.J. Piermarini; J. Am. Ceram. Soc. **68**(9) 497-99 (1985)
- 28) H. Hasegawa, T. Hioki, O. Kamigaito; J. Mater. Sci. Lett. **4** 1092-94 (1985)
- 29) J.R. Hellmann, V.S. Stubican; J. Am. Ceram. Soc. **66**(4) 260 (1983)
- 30) C.F. Grain; J. Am. Ceram. Soc. **50**(6) 288 (1967)
- 31) V.S. Stubican, S.P. Ray, R.C. Hink; J. Am. Ceram. Soc. **61**(1-2) 17 (1978)
- 32) H.J.A. Koopmans, G.M.K. van de Velde; Acta. Cryst. **C39** 1323 (1983)
- 33) D.Steele, B.E.F. Fender; J. Phys. C.: Solid State Phys. **7** 1 (1974)
- 34) D. Michel; Mat. Res. Bull. **8** 943 (1973)
- 35) J.R. Hellmann, V.S. Stubican; J. Am. Ceram. Soc. **66**(4) 260 (1983)
- 36) S.C. Farmer, L.H. Schoenlein, A.H. Heuer; J. Am. Ceram. Soc. **66**(7) C107 - C109 (1983)
- 37) V.S. Stubican, R.C. Hink, S.P. Ray; J. Am. Ceram. Soc. **61**(1-2) 17-21 (1978)
- 38) Wells "Structural Inorganic Chemistry" Fourth Edition (Clarendon Press Oxford 1975)
- 39) M.A. Blesa et al; J. Mater. Sci. **20** 4601-9 (1985)
- 40) Programm 'PULVER': E. Ecker, N. Hoffmann - Karlsruhe
- 41) Programm 'YOUNG': Young R.A. and D.B. Wiles (1982), (School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia 30332, USA): Programm for Rietveld-Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns: DBW 3.2
- 42) Shannon, Previtt; Acta. Cryst. **B25** 928 (1969)
- 43) J. Livage, K. Doi, C. Mazières; J. Am. Ceram. Soc. **51**(6) 349-353 (1968)
- 44) P. Duwez, F. Odell; J. Am. Ceram. Soc. **33** 274 (1950)
- 45) H.M. Rietveld; J. Appl. Cryst. **2** 65 (1969)
- 46) A.K. Cheetham, J.C. Taylor; J. Solid State Chem. **21** 253-275 (1977)

- 47) R.A. Young, D.B. Wiles in: "Advances in X-Ray Analysis"
Vol. 24 (Plenum Press New York London 1981)
- 48) E. Prince, "Mathematical Techniques in Crystallography and
Materials Science" (Springer Verlag 1982)
- 49) E. Kreyszig, "Statistische Methoden und ihre Anwendung"
(Vandenhoeck & Ruprecht Göttingen 1982)
- 50) Programm 'LAZY PULVERX': K. Yvon, E. Parthé, W. Jeitschko
Genf
- 51) Marder et al; Acta Metall. **31**(3) 387-395 (1983)
- 52) T.Y. Tseng, C.C. Lin, J.T. Liaw; J. Mater. Sci. **22** 965-972
(1987)
- 53) C.A. Leach; J. Mater. Sci. Lett. **6** 303-304 (1987)
- 54) M.J. Buerger, "Kristallographie" (de Gruyter Berlin 1977)
- 55) M.M. Woolfson, "X-Ray Cristallography" (Cambridge University
Press 1979)
- 56) P. Ramaswamy, D.C. Agrawal; J. Mater. Sci. **22** 1243-48 (1987)
- 57) R.P. Ingel, D.W. Lewis III; J. Am. Ceram. Soc. **69**(4) 325-32
(1986)
- 58) Diplomarbeit J. Schmid, Inst. f. Anorg. Chemie München (1984)
- 59) J.R. Hellmann, V.S. Stubican; J. Am. Ceram. Soc. **66**(4)
260-64 (1983)
- 60) T.Y. Tien, E.C. Subbarao; J. Chem. Phys. **39**(4) 1041 (1963)
- 61) H.R. Schwarz "Numerische Mathematik" (B.G. Teubner Stuttgart
1986)
- 62) Programm 'SPIRAL': Arbeitskreis Prof. Dr. G. Binsch
Inst. f. Org. Chemie München
- 63) A.H. Heuer; J. Am. Ceram. Soc. **69**(3) i-ii (1986)
- 64) R.C. Garvie, M.V. Swain; J. Mater. Sci. **20** 1193-1200 (1985)
- 65) M. Avrami; J. Chem. Phys. **7** 1103-1112 (1939)
- 66) E.D. Whitney; Trans. Farad. Soc. **61**(9) 1991-2000 (1965)
- 67) K.L. Mampel; Z. Physik. Chem. A **187**(4) 235-249 (1940)
- 68) J.D. Hancock, J.H. Sharp; J. Am. Ceram. Soc. **55**(2) 74 (1972)
- 69) W. Jander; Z. Anorg. Allg. Chemie **163** 1-9 (1927)
- 70) B. Brounshstein, A.M. Ginstling; J. Applied Chem. USSR
23(12) 1327 (1950)
- 71) J. Dimos, D.L. Kohlstedt; J. Am. Ceram. Soc. **70**(8) 531-36
(1987)
- 72) Y. Murase, E. Kato; Ber. Dt. Keram. Ges. **57**(4-5) 86-88
(1980)

- 73) T. Itoh; J. Mater. Sci. Lett. **5** 107-108 (1986)
- 74) Soos Man Sim, V.S. Stubican; J. Am. Ceram. Soc. **70**(7) 521-26 (1987)
- 75) R. Chaim, M. Rühle, A.H. Heuer; J. Am. Ceram. Soc. **68**(8) 427-31 (1985)
- 76) P.J. Hall; J. Mater. Sci. Lett. **4** 1002-4 (1985)
- 77) G. Wahlberg, L.K.L. Falk, G.L. Dunlop, K.O. Axelsson
J. Mater. Sci. Lett. **4** 1253-55 (1985)

Lebenslauf

Name	Jörg Schmid
Geburtsdatum	21. August 1959
Geburtsort	Fürstenfeldbruck
Eltern	Franz Schmid Veronika Schmid, geb. Keller
Familienstand	Seit 24. Oktober 1986 mit Barbara Vollert-Schmid, geb. Vollert, verheiratet; eine Tochter
1965 - 1969	Volksschule in Fürstenfeldbruck
1969 - 1978	Gymnasium in Fürstenfeldbruck
Juni 1978	Abitur
November 1978	Beginn des Studiums der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München
Mai 1981	Diplom-Vorprüfung
Februar 1983	Diplom-Hauptprüfung
Mai 1983 - Februar 1984	Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie unter Anleitung von Prof. Dr. Dr. h.c. A. Weiß
ab April 1984	Doktorarbeit am selben Institut, ebenfalls unter Anleitung von Prof. Dr. Dr. h.c. A. Weiß
Mai 1984 - April 1986	Promotionsstipendium des Freistaates Bayern
ab Mai 1986	Wissenschaftlicher Assistent am Lehrstuhl von Prof. Dr. Dr. h.c. A. Weiß

Er kratzte sinnend sich den Hinterkopf
mit seinem Kleinenfingernagel, den er
so lange nicht beschnitten hatte, bis
derselbe rings um unsere Erdensphäre
gewachsen war und ihm am Ende jener
den längst inzwischen kahl gewordenen Schopf
hinreichte (Ziel zugleich und Hindernis) -
ob es nicht kürzer auch gegangen wäre.

Christian Morgenstern

